

BEVEZETÉS AZ ANYAG KORPUSZKULÁRIS ELMÉLETÉBE

ELSŐ RÉSZ:

I. KINETIKAI GÁZELMÉLET. II. STATISZTIKAI MECHANIKA.
III. A QUANTUMELMÉLET ALAPVONALAI

A SZÖVEG KÖZÖTT 56 ÁBRÁVAL

IRTA

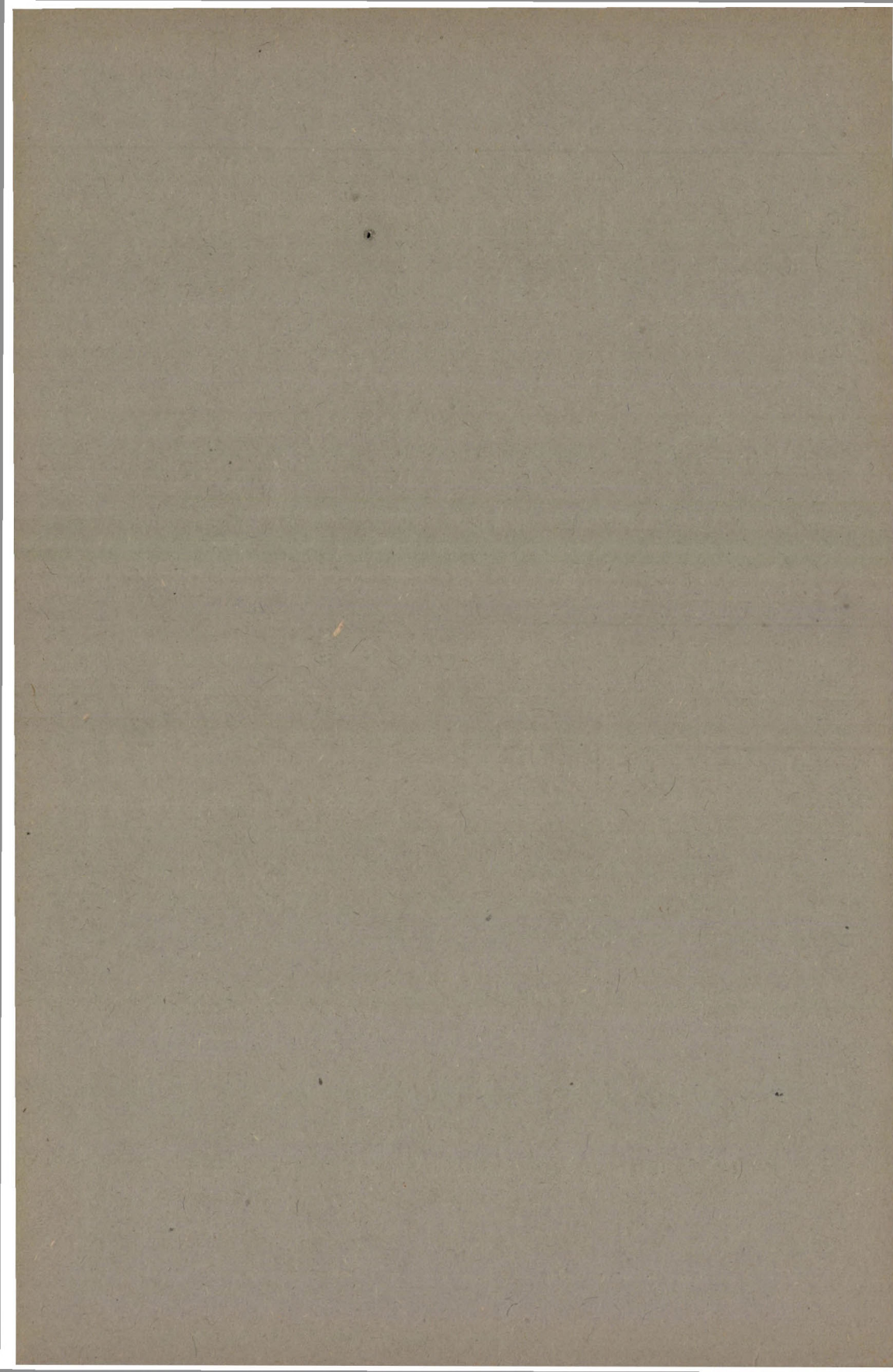
D^r ORTVAY RUDOLF

EGYETEMI NY. R. TANÁR,
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA L. TAGJA

Ára 16 pengő

BUDAPEST, 1927

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA



BEVEZETÉS AZ ANYAG KORPUSZKULÁRIS ELMÉLETÉBE

ELSŐ RÉSZ:

I. KINETIKAI GÁZELMÉLET. II. STATISZTIKAI MECHANIKA.
III. A QUANTUMELMÉLET ALAPVONALAI

A SZÖVEG KÖZÖTT 56 ÁBRÁVAL

IRTA

D^E ORTVAY RUDOLF

EGYETEMI NY. R. TANÁR,
A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA L. TAGJA

BUDAPEST, 1927

KIADJA A MAGYAR TUDOMÁNYOS AKADÉMIA

Minden jog — a fordítás joga is — fentartva.

★

*Copyright by Magyar Tudományos Akadémia,
(Hungarian Academy of Sciences) Budapest, 1927.*

ELŐSZÓ.

A «Bevezetés az anyag korpuszkuláris elmélete» című könyvem, melynek első részét ezennel a nyilvánosságnak átadom, részben azokat az előadásaimat tartalmazza, melyeket a szegedi *Ferenc-József Tudományegyetemen* az 1922/23 és 1924/25 tanévekben felsőbb éves hallgatók számára tartottam. Céлом volt egy oly hallgatóságot, mely az analízis elemi segédeszközeit és az elméleti fizika elemeit ismeri, az anyag korpuszkuláris elméletébe oly módon vezetni be, hogy az elmélet főbb eredményeiről, alapvető tapasztalatairól, módszereiről, legfontosabb problémáiról áttekintést kapjon és főképp az aktuális problémák szakirodalmának tanulmányozására kellő alapot nyerjen.

Ami ez előadások kiadását kibővítve és könyv alakjában indokolttá teszi, az elsősorban az a körülmény, hogy az anyag korpuszkuláris elmélete mai nap a fizikai kutatásokban centrális helyet foglal el és a legrohamosabb fejlődés állapotában van, úgyhogy szinte nap-nap után merülnek fel új, értékes és termékeny szempontok és fontos ténybeli megállapítások. Óriási és változatos területei a kutatásnak nyíltak meg az utóbbi évek nagy felfedezései és mély elméleti szempontjai által, a kínálkozó problémák és várható eredmények számos kutató munkájára várnak. A hazai fizika fejlődésére a legnagyobb fontossággal bír, hogy fiatal kutatóink lehetőleg nagy számban kapcsolódjanak be ebbe a nagyszabású tudományos mozgalomba.

Azt hiszem, hogy egy nem túlságosan nagy terjedelmű könyv, mely a korpuszkuláris elmélet legfontosabb fejezeteit felöleli, némi szolgálatot tehet ennek a bekapcsolódásnak, amennyiben tapasztalat szerint egy magyar nyelvű és így sokak által jóval könnyebben olvasható könyv inkább alkalmas arra, hogy a figyelmet erre a problémakörre reáirányítsa.

Ezek a szempontok vezethették a Magyar Tudományos Akadémiát, midőn a mai rendkívül nehéz viszonyok között a könyv kiadásának igen jelentékeny költségeit vállalta.

Fogadja a Magyar Tudományos Akadémia és különösen az Akadémia harmadik osztálya ezért és kitüntető bizalmáért mélyen érzett hálám kifejezését.

Legyen szabad kifejezni azt az óhajomat, hogy a könyv a kitűzött cél elérésére némileg alkalmas legyen és főképp az anyag kiválasztásánál és az annak csoportosításánál követett szempontok szerencséseknek bizonyuljanak.

A könyv most megjelenő első részében foglalt anyagra nézve legyen szabad néhány megjegyzést tenni.

Az első rész három fejezetben a kinetikus gázelméletet, a statisztikai mechanikát és a quantumelmélet elemeit tárgyalja.

A korpuszskuláris elmélet tapasztalati alapjait képező kísérletek ismertetését tartalmazó *Bevezetés* után az első fejezetben a kinetikus gázelméletet, mint a korpuszskuláris elmélet legrégbben kialakult és sok tekintetben ma is alapvető részét tárgyalom. Nagy súlyt helyeztem a tárgyalásnál azokra a módszerekre, melyek az elmélet szempontjából oly alapvető MAXWELL-féle sebességeloszlás és a szabad úthossz közvetlen kísérleti vizsgálatát tették lehetővé. Ugyancsak kiterjeszkedem az elektromosságnak gázokban való áramlására is, anélkül azonban, hogy a ritkított gázokban végbemenő gazdag és változatos jelenségeket is a tárgyalás körébe vonnám, ami a nagy kísérleti anyag részletesebb tárgyalása nélkül, — s ez e könyv terjedelmének és irányának nem felelt volna meg, — alig lett volna tanulságos. Az elektromosság vezetésének tárgyalása módszertanilag igen jelentékenyen eltér a kinetikai gázelméletnél egyébként követett eljárásoktól, de tárgyilag nézetem szerint ide tartozik és nem nélkülözhető. Hogy a kinetikus gázelméletben az ütközésre vonatkozó alapfeltevések tudásunk mai állása szerint csak első közelítésnek tekintendők, azt a maga helyén kiemeltem.

A statisztikai mechanikára vonatkozó fejezetben az entrópiának és a thermodynamika második főtételének BOLTZMANN és GIBBS-féle értelmezésein kívül részletesebben az ingadozások jelenségeivel, a BROWN-féle mozgással és a mágnesség LANGEVIN-

féle elméletével foglalkozom. Tárgyalom azonkívül az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenletet is, mely statisztikai tárgyalások mind nélkülözhetetlenebb segédeszközének bizonyul.

A harmadik fejezet a quantumelmélet elemeit tárgyalja. Az alapfogalmakat FRANCK és HERTZ klasszikus kísérletei alapján vezetem be, ami egyszerűbb és közvetlenebb, mint a sugárzás elmélete segélyével a történeti fejlődésnek megfelelő bevezetés. A BOHR-féle atommodell kísérleti alapját képező RUTHERFORD-féle kísérletet, valamint a hydrogenatommodellt körpályák esetében, tárgyalom. Ezeken kívül foglalkozom oly rendszerekkel, melyek tárgyalása harmonikus oszcillátorokra vezethető vissza: a fekete sugárzással, melyet több szempontból is tárgyalok és a szilárd testek specifikus hőjével. Az utóbbinál az EINSTEIN és DEBYE által alkalmazott közelítő eljárásokat alkalmazom, melyek legrövidebben vezetnek célhoz és melyeket a szilárd testek sajátrezgéseire és állapotegyenletére vonatkozó vizsgálataimban is használtam. A szilárd test rács-elméletét, BORN és KÁRMÁN módszereit a könyv kis terjedelmére való tekintettel legnagyobb sajnálatomra nem tárgyalhattam. Ellenben nem térhettem ki az EINSTEIN-féle fényquantumok rövid tárgyalása elől és a fotoelektromos, a DOPPLER-féle s a COMPTON-féle effektusnak a fényquantumok segélyével való értelmezése elől, a nélkül azonban, hogy az itt felmerülő általános problémák behatóbb tárgyalásába bocsátkoznék.

A kéziratban meglevő negyedik fejezet, melynek egyidejű kiadása elháríthatatlan akadályokba ütközött, a quantumelmélet általános megfogalmazásával a többszörösen periódikus rendszerek elmélete alapján, azután a spektrumok elméletével és végre a quantumelmélet fejlődésének legújabb és legfontosabb mozzanatával, a HEISENBERG-féle quantummechanikával és a DE BROGLIE és SCHRÖDINGER-féle hullámmechanikával foglalkozik. E részben egyúttal a megelőző fejezetekben tárgyalt némely probléma magasabb szempontból nyer megvilágítást. Bármilyen fájdalmasan érint, hogy ezúttal a könyv ez organikus részének egyidejű kiadása nem volt lehetséges, legyen szabad azt a reményemet kifejezni, hogy a halasztás, tekintettel a quantumelmélet ez idő szerinti rohamos fejlődésére, lehetővé fogja tenni az általános quantum-

elméletnek sokkal egységesebb szempontból való tárgyalását, mint az ma lehetséges lett volna.

Az irodalom idézésében csak az alapvető és újabb irodalomra való utalásra szorítkozom, teljességre való törekvés nélkül. Ezt annál inkább megtehetem, mert a most megjelenés alatt álló nagyszabású, huszonnégy kötetre tervezett, GEIGER és SCHEEL által szerkesztett, *Handbuch der Physik* (Berlin, SPRINGER), rendkívül bőséges irodalmi idézeteket tartalmaz.

A műkifejezéseknél élénken éreztem egy megállapodott magyar műnyelv hiányát. Az általam használt terminológia különböző szempontok közti kompromisszum eredménye, mely természetesen nem elégíthet ki minden igényt és minden ízlést.

E helyen különös köszönetemet kell kifejeznem a Magyar Tudományos Akadémia III. osztálya titkárának, Dr. FRÖHLICH IZIDOR egyetemi tanár úrnak, ki szíves volt a korrekturát át nézni és ki a könyv külalakjára és a terminológiára vonatkozó értékes tanácsaival támogatott.

A korrektura fáradtságos munkájában segítségemre voltak Dr. KUDAR JÁNOS egyetemi tanársegéd úr és Dr. RADÓ TIBOR egyetemi magántanár úr, de legfőképpen HARTLY DOMOKOS és Dr. KALMÁR LÁSZLÓ egyetemi tanársegéd urak. Fogadják önzetlen munkájukért és értékes megjegyzéseikért hálás köszönetemet.

Végre köszönetemet kell kifejeznem a Franklin Társulatnak a nyomdai munka gondos és izléses elvégzéseért.

1927 július havában.

Ortvay Rudolf.

TARTALOMJEGYZÉK.

	<i>Lap</i>
Bevezetés. A korpuszkuláris elmélet tapasztalati alapjairól	1

I. Kinetikai gázelmélet.

1. §. A gáz nyomásának értelmezése. A gáztörvény	11
2. §. A MAXWELL-féle sebességeloszlás	16
3. §. A MAXWELL-féle sebességeloszlás kísérleti igazolása	29
4. §. Az ütközések száma, a szabad úthossz	31
5. §. A szabad úthossz közvetlen kísérleti vizsgálata	35
6. §. Valamely mennyiség átvitele a molekulák mozgása által	41
7. §. Az elektromosság vezetése gázokban	49
1. Az ionok mozgékonytsága	53
2. Az ionok rekombinációja	60
3. Az ionok diffúziója	62
4. Az elektromos áramlás alapegyenletei ionizált gázokban	65

II. Statisztikai mechanika.

1. §. Entrópia és valószínűség	73
2. §. A HAMILTON-féle kanoni egyenletek és a LIOUVILLE-féle tétel	85
3. §. Ideális gázok állapotegyenlete és specifikus hője	90
4. §. Rendszerek kanoni sokaságának bevezetése	93
5. §. A kanoni és mikrokanoni rendszerek bevezetése GIBBS szerint	98
6. §. Kanoni rendszerek egyensúlya	103
7. §. Az energia középértékének eloszlása a szabadsági fokokra	105
8. §. A thermodynamika második főtételének statisztikai értelmezése	110
9. §. Az energia eloszlása a középérték körül	113
10. §. GIBBS második és harmadik entrópia-definíciója	118
11. §. A VAN DER WAALS-féle állapotegyenlet levezetése	126
12. §. A MAXWELL—BOLTZMANN-féle eloszlás	133
13. §. Kolloidális részecskék elhelyezkedése a földnehezség hatása alatt	136
14. §. Makroszkopos állapothatározók ingadozásai	138
1. A sűrűség ingadozásai ideális gázokban	139

VIII

	<i>Lap</i>
2. Spontán áramingadozások	143
3. Egy makroszkopos paraméter ingadozásairól általános esetben	144
15. §. A BROWN-féle mozgás	153
16. §. A mágnesség elméletéhez	162
1. A magnetonok, EINSTEIN-DE HAAS és STERN-GERLACH effektus	162
2. A paramágnesség LANGEVIN-féle elméletének alapvonalai	168
17. §. Az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet	176
18. §. A LIOUVILLE és DIRICHLET-féle integrál	181

III. A quantumelmélet alapvonalai.

1. §. Bevezetés	186
2. §. A korpuszculák ütközésének problémája. Az α - és β -részek szóródása	188
3. §. Sugárzás keltése elektronok ütközésével	195
4. §. A hydrogenatom BOHR-féle modellje	204
5. §. Az energia eloszlása harmónikus rezgéseket végző rendszerekben	214
6. §. Szilárd testek specifikus hője EINSTEIN szerint	220
7. §. A szilárd testek specifikus hője. EINSTEIN elméletének kiegészítése DEBYE szerint	225
8. §. Kiegészítések a szilárd testek elméletéhez : a telített gőz nyomása, a szilárd test állapotegyenlete	237
9. §. A fekete test sugárzása	245
1. A fekete sugárzás problémája	245
2. A PLANCK-féle törvény levezetése materiális oszcillátorok igénybevétele nélkül	250
3. A sugárzás törvényének levezetése EINSTEIN szerint	255
4. A RAYLEIGH-féle törvény levezetése a klaszikus mechanikában és átmenet a quantumelmélethez	259
10. §. Az EINSTEIN-féle fényquantumok	267

Tárgymutató	280
-------------------	-----

BEVEZETÉS.

A KORPUSZKULÁRIS ELMÉLET TAPASZTALATI ALAPJAI RÓL.

A mechanikában, a thermodynamikában, az elektrodynamikában a tapasztalatból indulunk ki és mérhető mennyiségek között állapítunk meg törvényszerű összefüggéseket. Így az ismert, elemi gáztörvény:

$$pv = \frac{R}{m} T \quad (1)$$

a gáz nyomása, specifikus térfogata és temperaturája közt állapít meg összefüggést. A hydrodynamika alapegyenletei:

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + v \frac{\partial u}{\partial y} + w \frac{\partial u}{\partial z} = X - \frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial x} \quad (2)$$

a folyadék sűrűsége, nyomása, sebességének komponensei, ezek deriváltjai, valamint a térfogategységre ható erőkomponensek közti relációt fejezik ki egy differenciálegyenletrendszer segítségével.

Azonban számos ok arra indította a fizikusokat, hogy a tárgyalás e módjánál ne álljanak meg. Így a fenti, tisztán a tapasztalatra támaszkodó eljárásnál a fizika nagy diszciplinái, mint például a thermodynamika és mechanika, sőt a pontrendszerek és deformálható testek mechanikája is, mint szorosabb belső összefüggés nélküli fejezetei a fizikának, sorakoznak egymás mellé, nem elégítve ki egységre való törekvésünket, mely látszólag igen távolálló jelenségeket is egységes szempontból igyekszik értelmezni. Ép ez egységre való törekvés, az az igyekezet, hogy távol álló és bonyolult jelenségeket közös és egyszerű alapjelenségekre vezessenek vissza, már régebben arra a feltevésre vezetett, hogy az anyag rendkívül számos apró részből, korpuszkulából, molekulából van összetéve, az anyag folytonossága csak észleléseink tökéletlenségéből eredő látszat. E felfogás primitív kezdetei már a görög és az indiai filozófusoknál megtalálhatók, ismét előtérbe lép az újkorban a természet-

tudományok fellendülésénél GASSENDI-nél; HUYGHENS pedig már a mechanika, nevezetesen az ütközés törvényeit alkalmazza a korpuszkulákra és így egy fizikai elmélet felépítését kezdi meg. Erős impulzust kapott az elmélet a XIX. század elején, mikor DALTON a kémia alaptörvényét, mely szerint az elemek csak határozott tömegviszonyok szerint képeznek vegyületeket, úgy értelmezte, hogy nem bármiféle nagyságú és sajátságú korpuszkula fordul elő, hanem annyiféle, ahányféle egyszerű anyag, elem van.

A XIX. század közepe táján a korpuszkuláris elmélet jelentékeny eredményeket ér el. KRÖNIG előkészítő munkái után főképp CLAUSIUS-nak sikerült a thermikus jelenségek nagyrészt a korpuszkuláris elmélet alapján értelmeznie és mechanikai jelenségekre visszavezetnie. A hőenergia a korpuszkulák közvetlenül nem észlelhető, rejtett mozgása, a hőmérséklet a mozgás élénkségének mértéke, a gáz nyomása az edény falaira a korpuszkulák lökéseinek hatása. MAXWELL, BOLTZMANN, GIBBS és mások a korpuszkuláris elméletet részletesen kiépítették. Sikerült főképp a gázok sajátságairól részletekben is számot adni, továbbá a thermodynamika második főtételét is értelmezni és az entropiának igen jellegzetes értelmét tulajdonítani.

A mult század utolsó évtizedeiben erős reakció mutatkozott a korpuszkuláris elmélettel szemben. Ugyanis a korpuszkulák közvetlen észlelés tárgyát nem képezték, hanem minden észlelhető jelenség számos korpuszkula együttes hatásának eredménye, s így a jelenségekből egyértelműen nem lehet visszakövetkeztetni azok sajátságaira. Azonfelül minden erőfeszítés hiábavalónak bizonyult, hogy az elektromágneses tér alapegyenleteinek egyszerű mechanikai értelmezést adjanak; a próbálkozások ez irányban oly komplikált és mesterkélt feltevésekhez vezettek, melyek igen alkalmasak voltak arra, hogy az egész korpuszkuláris felfogás iránt bizalmatlanságot keltsenek. Így mindinkább elterjedt az a nézet, hogy minden korpuszkuláris felfogás hiábavaló konstrukció és a fizikai elméletnek más feladata nincs, mint a mérhető mennyiségek törvényszerűségeit differenciálegyenletek segítségével kifejezni. KIRCHHOFF, MACH, OSTWALD, DUHEM, VOIGT voltak azok, kik úgy tudományos kutatásaikban, mint természetbölcséleti műveikben képviselték ezt az irányzatot. Azonban bár kétségkívül e szkeptikus és kritikus irányzatnak megvolt bizonyos jogosultsága, főképp egyes mechanikai modellekkel szemben, a korpuszkuláris felfogás egészséges magjának kifejlődését nem hátráltathatta soká.

Ép az elektromos kisülések ritkított gázokban, a kathód- és csősugarak, majd a radioaktivitás jelenségei voltak azok, amelyek a korpuszkuláris felfogás legerősebb támaszaivá váltak és arra

vezettek, hogy az elektromos töltéseknek is diszkrét részekből álló, korpuszkuláris szerkezetet tulajdonítsunk. Miután H. A. LORENTZ felépítette elektronelméletét és az elektromosság és fénytan számos jelenségét sikerült összefoglalóan értelmeznie, sőt ujonnan felfedezett jelenségek részleteit előre bejelentenie,¹ a korpuszkuláris elmélet teljesen az érdeklődés és kutatás központjába került.

A korpuszkuláris elmélet biztos megalapozásához leginkább hozzájárult egyes jelenségek felfedezése, melyekben az észlelés nem vonatkozik igen sok korpuszkula együttes hatására, hanem melyekben egynehány, sőt egyes korpuszkula hatása képezi az észlelés tárgyát. A Brown-féle mozgás, az elemi elektromos töltés nagyságának megmérése és a részek megszámlálása, valamint a RÖNTGEN-sugaraknak kristályokon való áthaladásakor fellépő jelenségek a már régebben ismert és a kémia egyik alapvető törvényét képező sokszoros súlyviszonyok törvényével azok a jelenségek, melyek a korpuszkuláris elmélet tapasztalati alapjait képezik.

Tekintsük át ezeket az alapvető jelenségeket valamivel részletesebben.

1. A korpuszkuláris elmélet egyik legrégibb és legmeggyőzőbb támaszát a kémia amaz alapvető tapasztalata képezi, hogy az elemek egymással csak meghatározott tömegek arányában képeznek vegyületeket. Így 2 gramm hydrogen 16 gramm oxygennel vizet, 32 gramm oxygennel hydrogenhyperoxydot képez. Az ugyanazzal a mennyiségű hydrogennel vegyületet képező oxygen tömegei e két vegyületnél úgy aránylanak egymáshoz, mint egy a kettőhöz. Általában pedig egy elemnek egy másik elem ugyanakkora tömegével vegyületet képező tömegei úgy aránylanak egymáshoz, mint kis egész számok. Ezt a tényt a korpuszkuláris elmélet alapján egyszerűen értelmezhetjük, ha feltesszük, hogy a különböző elemek meghatározott tömegű oly azonos részekből, atomokból állanak, melyeknek különböző csoportosulásai képezik a vegyületek korpuszkuláit, a molekulákat. Így előbbi példánkban egy molekula víz áll két atom hydrogen és egy atom oxygenből, kémiai jelekkel kifejezve H_2O , a hydrogenhyperoxyd pedig két atom hydrogen és két atom oxygenből: H_2O_2 .

Az atomelmélet a kémiában rendkívül termékenynek bizonyult, a kémia atommentes felépítése pedig csak igen nehézkes körülírások segélyével volna keresztülvihető. A vegyületek tanulmányozása továbbá oly vegyületek ismeretére vezetett, melyeknek kémiai összetétele ugyanaz, de fizikai és kémiai sajátságai

¹ A ZEEMAN-effektus. Eleinte csak a vonalak szélesedését észlelte ZEEMAN, de LORENTZ mutatott rá, hogy voltaképp a vonalak felbontásával állunk szemben.

különbözőek, ezek az ú. n. izomer vegyületek. E vegyületek értelmezésére, a lehetséges esetek számának áttekintésére is az atomi elmélet rendkívül célszerűnek mutatkozott.

2. A BROWN-féle mozgás a folyadékokban vagy gázokban lebegő kis részek szabálytalan mozgásából áll. BROWN angol botanikus mikroszkopi vizsgálatai közben már 1827-ben felfedezte ezt a jelenséget, de kvantitativ is kielégítően értelmezni csak legújabbban 1905-ben sikerült egyszerre és függetlenül A. EINSTEIN-nek¹ és M. SMOLUCHOWSKI-nak.

Kis lebegő részek folytonos szabálytalan mozgásban vannak, bárhoggy igyekezzünk minden zavaró áramlást és rázkódást kiküszöbölni. A mozgás annál élénkebb, minél kisebb a rész és a temperaturával növekszik. Közvetlen bizonyítja, hogy a folyadékokban és gázokban szabálytalan mozgások vannak jelen. Ha feltesszük, hogy a folyadékok, ill. gázok apró diszkrét részekből, molekulákból állanak, melyek minden irányban mozoghatnak, közben egymással és a lebegő részekkel összeütköznek, a jelenség értelmezése kézenfekvő. Ha a lebegő rész nagy a molekulákhoz képest, akkor egy molekula lökése kevésbé fogja elmozdítani és kis időben is minden oldalról körülbelül egyenlő számú lökés fogja érni, úgy hogy mindkét okból csak igen kissé fog elmozdulni; míg kis rész, melynek tömege nem igen nagy a molekulákéhoz képest, nagyobb elmozdulást fog szenvedni. Ha a temperatura a folyadékok molekulái mozgása élénkségének mértéke, akkor érthető, hogy a BROWN-féle mozgás növekszik a temperaturával.

3. A korpuszkuláris elmélet meglepő támaszt nyert az elektromos sugárzások: a kathód- és csősugarak, valamint a radioaktív anyagok α - és β -sugarai tanulmányozása által.

Radioaktív præparatum α -sugarai alkalmas lemezen (például gyémánt, cinksulfid vagy baryumplatineyanür lemezen) fényhatást idéznek elő. Pontosabban vizsgálva meggyőződtek, hogy a fényhatás egyes diszkrét fényfelvillanásokból áll, melyek megszámlálhatók és így meghatározható, hogy pl. meghatározott mennyiségű rádium az időegységben hány felvillanást, szcintillációt idéz elő. Hogy az így megszámlált α -részek útközben is mint különálló részek léteznek, arról WILSON kísérlete győz meg. Ugyanis α -részek vízpárával teltetett levegőben ködképződést idéznek elő, de ismét csak egyes vonalak mentén, melyek az α -részek pályáit tüntetik fel. Közelebbről vizsgálva e pályákat, úgy találjuk, hogy azok egyes helyeken szögben megtörnek,

¹ A. EINSTEIN, Ann. d. Phys. 17, p. 549. 1905; 19, p. 371. 1906.
M. v. SMOLUCHOWSKI, Ann. d. Phys. 21. p. 756, 1906.

ami az α -részek és a levegő molekuláinak ütközése által értelmezhető.

Megszámlálva az α -részeket és azt a töltést, amellyel bírnak, egy α -rész töltését is meghatározhatjuk. Ez az elemi elektromos töltésnek, melyről alább lesz szó, kétszerese és pozitív.

Az α -részeket alkalmasan felfogva, heliumgázt kapunk és így az előbbi módszer a heliumgáz molekuláinak megszámlálására vezetett, hacsak feltesszük, hogy az α -részek a heliumgázban is különváltva léteznek. A scintillációs módszer az AVOGADRO-féle számra, azaz egy molekulásúlynyi heliumban (4 gramm) levő molekulák számára $6,20 \cdot 10^{23}$ -t ad. Ez igen jó megegyezésben van azzal a számmal, amit a BROWN-féle mozgás elméletéből kapunk. A β -sugarak korpuszkuális, diszkrét szerkezete is hasonlóan mutatható ki.

4. A scintillációs módszer az α - és β -részek megszámlálására vezetett, de az egyes töltéseket csak az össztöltésből és a részek számából határozta meg. Ez az eljárás nem zárja ki azt a lehetőséget, hogy az egyes részek töltése a meghatározott középértéktől eltérjen. Ezt azonban kizárják azok a mérések, melyek a töltés és tömeg viszonyát az ismert elektromos és mágneses térben való eltérítésből határozzák meg. Ugyanis:

Egy e elektromos töltésű v sebességű m tömegű részre ható erő \mathfrak{E} elektromos és \mathfrak{H} mágneses térintenzitás esetében az ismert LORENTZ-féle erőtvény:

$$m \frac{dv}{dt} = \mathfrak{F} = e\mathfrak{E} + \frac{e}{c} [v\mathfrak{H}], \quad (3)$$

hol $[v\mathfrak{H}]$ v és \mathfrak{H} vektor-szorzata.

Ha a mágneses tér egyedül hat és e tér iránya merőleges a sebesség irányára, akkor az erő is merőleges lesz a sebességre és a mágneses tér irányára. Az erő tehát munkát nem végez, a sebesség nem fog változni nagyság, hanem csak irány szerint. A részecske körpályát fog leírni, melynek síkja merőleges lesz a mágneses tér irányára. A gyorsulás abszolút értéke $\left| \frac{dv}{dt} \right|$ lesz: $\frac{|v|^2}{R}$, hol R a kör sugara. Egyenletünk szerint lesz:

$$m \frac{|v|^2}{R} = \frac{e}{c} |v| |\mathfrak{H}|.$$

Amiből következik a görbületi sugár számára:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{c} \left(\frac{e}{m} \right) \frac{|\mathfrak{H}|}{|v|}. \quad (4)$$

Ez az egyenlet $\frac{e}{m}$ -t és $|v|$ -t tartalmazza, mint ismeretlen mennyiségeket, a görbületi sugár és a térintenzitás lemérhetők.

Még egy egyenletet kaphatunk, ha ugyanazt a töltést elektromos térrel is eltérítjük. Ha az \mathfrak{E} elektromos tér a sugár irányára merőleges és ez irányba helyezzük koordinátarendszerünk x tengelyét, úgy a mozgást a következő egyenlet határozza meg:

$$m\ddot{x} = e\mathfrak{E}. \quad (5)$$

Integráljuk és vegyük tekintetbe: hogy $t=0$ időpillanatban $x=0$ és $\dot{x}=0$, mert az elektromos tér a sugár irányára merőleges volt.

Az elmozdulás az x tengely irányában lesz:

$$x = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \mathfrak{E} t^2,$$

de

$$t = \frac{l}{|v|},$$

ha $|v|$ a részecske eredeti sebessége a sugárban és l az út ama darabja, melyet $t=0$ -tól addig a t időig befutott, mikor helyzetét egy fotográfiai lemezen megállapítjuk.

Eliminálva t -t kapjuk:

$$x = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \mathfrak{E} \frac{l^2}{|v|^2}. \quad (6)$$

Lemérve x , \mathfrak{E} , l értékeit, az előbbi egyenlettel együtt $\frac{e}{m}$ és $|v|$ meghatározása számára elégséges egyenletünk van.

A mérések ahhoz az eredményhez vezettek, hogy kathód- és β -sugarakban $\frac{e}{m}$ állandó értékkel bír:

$$\frac{e}{m} = 5,31 \cdot 10^{17} \text{ elektrosztatikus egység pro gramm.} \quad (7)$$

Épígy egy más állandó α -sugaraknál is. Ha tehát feltesszük, hogy az α -részek, tehát a heliumot alkotó részek tömegei megegyeznek, akkor töltésüknek is meg kell egyezniök.

5. Az elektromos elemi töltés külön leérése is úgy sikerült, hogy kis olajcseppet vagy fémrészecskét a nehézségi erő és ellenkező irányú elektromos erő hatása alatt egyensúlyban lebegve tartottak. Ha m a csepp tömege, e töltése, g a földnehézségi erő gyorsulása, \mathfrak{E} az elektromos térintenzitás, akkor egyensúlykor fennáll:

honnan :

$$mg = e\mathfrak{E},$$

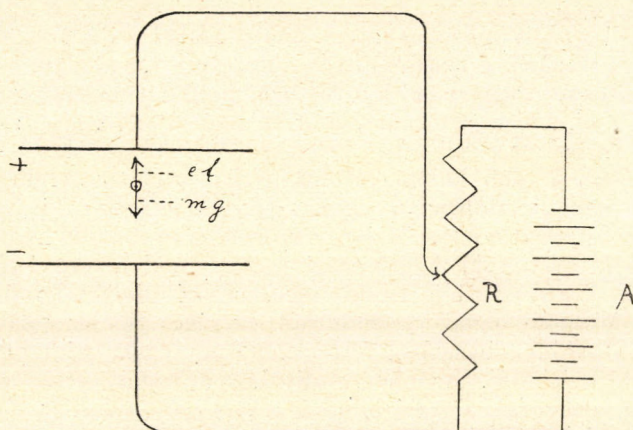
$$e = \frac{mg}{|\mathfrak{E}|}. \quad (8)$$

MILLIKAN amerikai fizikus és utána számosan megállapították, hogy a töltés mindig egy elemi töltés sokszorosa, mely számára :

$$e = 4,77 \cdot 10^{-10} \text{ el. sztat. egység} \quad (9)$$

értéket kapták.

A mérés kiszámítására m , a csepp tömege, külön meghatározandó, ami a mérés fontos és kényes részét képezi. Ennél úgy



A = akkumulátor telep. R = tolós ellenállás.

1. ábra.

járnak el, hogy a cseppet az elektromos tér kiküszöbölésével a földnehézség hatása alatt esni hagyják. A részecske a levegő súrlódása hatása alatt egyenletes sebességgel fog esni. A súrlódással történő mozgásokra ismeretes egy STOKES-tól eredő tétel, mely kis gömbalakú testekre érvényes és az erő és sebesség közt relációt állapít meg. Ha X az erő, v a sebesség, a a gömb sugara és ζ a folyadék vagy gáz belső súrlódásának együtthatója, akkor fennáll :

$$X = 6\pi a\zeta v. \quad (10)$$

Esetünkben :

$$X = mg = \frac{4\pi}{3} a^3 \rho g, \quad (11)$$

ha ρ a folyadék sűrűsége.

Ezen egyenletből és az ismert ρ sűrűségből a tömeg megállapítható.

Újabban EHRENHAFT bécsi fizikus igen kis cseppeken és fémrészeken észlelve azt találta, hogy az elemi töltés törtrészei is előfordulnak. Azonban tekintettel arra, hogy ily kis részek esetében a STOKES-féle törvény érvénye kétséges és mivel más kifogások is merültek fel, méréseit szűkebb iskoláján kívül nem tartják bizonyító erejűnek.

Ismerve az elemi töltések nagyságát, az $\frac{e}{m}$ viszonyból a töltések tömege is meghatározható. Azt találták, hogy a β - és a kathód-sugarak korpuszkuláinak, az elektronoknak, tömege egy hydrogenatom tömegének 1840-ed része. A pozitív töltések mindig egy elem atomjával együtt mozognak. Az eltérítésekkel való vizsgálat itt ahhoz a nevezetes eredményhez vezetett, hogy az atomok tömegei igen nagy pontossággal egy hydrogenatom tömegének egész számú többszörösei. Amaz elemeknél, melyek atomsúlya az egész számtól jelentékenyen eltér, sikerült ASTON-nak kimutatnia, hogy ott az elem voltaképp több különböző atomsúlyú elem keveréke és az egyfajta atomok atomsúlya egész szám. E felfedezés igen erősen támogatja azt a feltevést, hogy minden atom pozitív hydrogenmagokból, protonokból és negatív elektronokból van felépítve, amelyek az anyag eddig ismert legelemibb épületkövei volnának. Az atomok nem elemi oszthatatlan egységek, hanem csak sokkal stabilisabb, nehezebben felbontható egységek, mint pl. a vegyületek molekulái. Azonban radioaktív anyagok esetében néha spontán, α -sugarakkal való bombázás esetében, amint az RUTHERFORD kísérleteiből kiderült, mesterségesen is felbonthatók.

Az utóbb említett kutatások alapján, melyek szerint az anyag protonokból és elektronokból van felépítve, az anyag és elektromosság duális megkülönböztetését elavultnak kell tekintenünk; a nem elektromos anyag csak oly anyag, melyben ugyanannyi pozitív, mint negatív töltés van jelen. Épígy minden elektronnak és protonnak tömeget is kell tulajdonítanunk.

6. A szilárd testek korpuszkuláris szerkezetére meglepő világosságot vetettek LAUE kísérletei kristálylemezekben áthaladó RÖNTGEN-sugarakkal:

A szilárd halmazállapot tipikus alakja a kristályalak, az ú. n. amorf állapot is többnyire felbontható mikroszkopikus kristályok elegyére. A kristályos szerkezetet korpuszkuláris alapon úgy értelmezhetjük, hogy a korpuszkulák szabályos térrácsot képeznek, úgyhogy a kristály azonos paralelepipedonokra bontható fel, melyekben mindig a korpuszkuláknak ugyanaz a konfigurációja ismétlődik. BRAVAIS, SOHNCKE, SCHÖNFLIES e felfogás alapján a kristályok összes morfológiai és szimmetria-sajátságait értelmezték.

LAUE kísérletei meglepően igazolták ezt a felfogást. Egy RÖNTGEN-sugárnyaláb kristálylemezen áthaladva, több sugárnyalábra bomlik. Erről a jelenségről részletesen számot adhatunk magunknak, ha feltesszük, hogy a kristály hasonlóan viselkedik a RÖNTGEN-sugarakkal szemben, mint egy optikai rács a fénnel szemben. Minden korpuszkula egy RÖNTGEN-sugár kiinduló pontjává válik és e sugarak egymással interferálnak: erősítik egymást ott, hol az útkülönbség a hullámhossz egész számú többszöröse, kioltják egymást ott, hol az a félhullámhossz páratlan számú többszöröse. E jelenség módszert nyújt a kristályrács szerkezetének megismerésére, mert a rács ismerete alapján a nyalábok helyzete megállapítható és viszont azokból a rácsra következtethetünk. Másrészt pedig módszert adott a RÖNTGEN-sugarak hullámhosszánaak megmérésére és így a RÖNTGEN-spektroszkópia alapját vetette meg.

Az előbb felemlített jelenségek azok, melyek a korpuszkuális elméletnek talán legközvetlenebb támaszait képezik. Azonban ezenkívül számtalan oly jelenség ismeretes, mely szintén a korpuszkuális elmélet alapján értelmezhető és szakadatlanul ismétlődnek esetek, melyekben a korpuszkuális elmélet valamely következményét sikerül közvetlenül igazolni. Csak utalok a MAXWELL-féle sebességeloszlás kísérleti igazolására, az ú. n. szabad úthossz közvetlen mérésére, a BROWN-féle mozgással rokon ingadozás-jelenségekre, mint sűrűségingadozás, opalescentia, mágnesek át-mágnesezésénél fellépő ingadozásokra.

A korpuszkuális elmélet, amennyiben az anyag diszkrét részekből való felépítését állítja és a részek számára, tömegére, töltésére tesz kijelentéseket, teljesen biztos alapon áll, épígy számos jelenség értelmezése legalább első közelítésként helyesnek tekinthető.

Azonban a korpuszkuálák természete, azok a törvények, melyeknek alá vannak vetve kölcsönhatásuk alkalmával és viszonylatuk az elektromágneses térhez képest egyáltalában nem tekinthető tisztázottnak. Az utóbbi negyedszázad egyik legnagyobb tudományos eredménye, hogy kimutatta, hogy a korpuszkuálákra új típusú sajátos törvények érvényesek, melyek természetének felismerésétől még igen távol vagyunk ugyan, de melyek így is számos jelenségre vetettek meglepő világosságot.

A korpuszkuálák természetének kutatása inkább háttérbe szorul. Nem is igen látszik ez a probléma időszerűnek most, mikor még oly keveset tudunk azokról a törvényszerűségekről, melyeknek a korpuszkuálák alá vannak vetve. Csak félreértések elkerülése végett említjük fel, hogy az alapvető tapasztalatok nem kívánják egyáltalában, hogy a korpuszkuálák környezetüktől abszolút élesen elváljanak és az elektromágneses erőterrel szemben egészen ön-

álló idegenszerű elemet képviseljenek. Lehetséges az a felfogás is, mely a korpuszkulákat az elektromágneses tér kitüntetett, szinguláris tartományainak vagy pontjainak tekinti. E felfogásnak sok híve volt. Már J. J. THOMSON örvényatomjai is e felfogás kifejezői, újabban MIE és utána mások, HILBERT, WEYL, EINSTEIN tettek kísérleteket arra, hogy az elektromágneses téregyenleteket úgy módosítsák, hogy azokból a korpuszkulák, nevezetesen az elektronok léte és jellemző sajátságai következzenek. Mindezek a kísérletek azonban eddig teljesen meddőnek bizonyultak és a tudomány mai állásánál alig tekinthetők időszerűnek.¹ Legújabbán E. SCHRÖDINGER jelentékeny kutatásai új világításba helyezték a korpuszkulák kontinuitási elméletét.

¹ H. WEYL: Was ist Materie?

I. KINETIKAI GÁZELMÉLET.

1. §. A gáz nyomásának értelmezése. A gáztörvény.

A bevezetésben felsorolt tapasztalatoknak megfelelően feltesz-
szük, hogy a testek kis diszkrét részekből állanak, melyek külön
végezhetnek mozgást és melyek általában egymásra erőket gya-
korolnak. Két határesetben lesznek a viszonyok kiválóan egy-
szerűek: 1) ha a részek oly távol vannak egymástól, hogy mozgásuk
tartamának legnagyobb része alatt erőhatást egymásra egyáltalá-
ban nem gyakorolnak és egyenesvonalú egyenletes sebességű
mozgást végeznek. Erőhatás csakis akkor lép fel, ha a részek
mozgásuk folytán igen közel jönnek egymáshoz. Az erő hatása
abban fog nyilvánulni, hogy a részek egyenesvonalú mozgása
más irányú és sebességű egyenesvonalú egyenletes mozgásba megy
át. Ez az a határeset, mely gázoknál van megvalósítva, ha azok
ritkák és a kondenzáció állapotától távol vannak.

2) A másik határeset az, mikor a korpuszculák az egymásra
gyakorolt erők hatása folytán egyensúlyban vannak és csupán az
egyensúlyi helyzetek körül végeznek rezgő mozgást. Ez a szilárd
testek esete.

A gázok molekuláiról feltesszük, hogy azok, ha a gáz ritka,
olyanok, hogy pályájuknak csak igen kis részén gyakorolnak ha-
tást egymásra. A hatás, amit egymásra gyakorolnak legyen olyan,
mintha rugalmas gömbök ütköznének. Ez a feltevés nem oly ön-
kényes és speciális, mint az első pillanatra látszik. Rugalmasság itt
nem jelent mást, mint hogy az ütközés által a molekulák impulzusa
(mozgásmennyisége) és kinetikus energiája nem változik és nem megy
át az energia más alakjába, mint intramolekuláris vagy sugárzó
energiába. Ugyanis a rugalmas ütközés törvényeinek levezetésénél
semmi mást nem teszünk fel, mint az energia és impulzus meg-
maradását. Hogy gömbnek tekintjük a molekulát, az pedig csak
azt jelenti, hogy gömbi szimmetriát tulajdonítunk neki. Sőt még
abban az esetben is, mikor a molekulának gömbi szimmetriát
kémiai okokból nem tulajdoníthatunk, pl. HCl molekulák stb. ese-
tében, a gömbi szimmetria feltevésével oly értelemben dolgozha-

tunk, hogy a különböző orientációknak megfelelő ütközésekre előbb középértéket képezünk és így a valóságos molekulát egy oly molekulával helyettesítjük, mely úgy viselkedik, mint a valóságos molekulák középértékben. Egyelőre eltekintünk a molekulák egymással való ütközésétől és csak az edény falával való ütközéseket vesszük tekintetbe, melyekről feltesszük, hogy úgy folynak le, mintha egy rugalmas gömb sima sík rugalmas falba ütköznék. Ilyen ütközésnél a sebesség tangenciális komponense nem változik, a normális komponens pedig irányát változtatja meg úgy, hogy nagysága nem változik. Ha a sebesség normális komponense c_n , a molekulák tömege, melyeket egyenlőknek veszünk fel, m , akkor az impulzus megváltozása egy ütközésnél $2mc_n$, a fal impulzusának megváltozása $-2mc_n$. A fal felületegységének az időegységben ütköző molekulák által előidézett impulzusváltozása egyenlő a felületegységre a gáz által gyakorolt erőnek középértékével. Ugyanis az erő \mathfrak{R} általában:

$$\mathfrak{R} = \frac{d\mathfrak{G}}{dt}, \quad (1)$$

ha \mathfrak{G} az impulzus.

Már e megfontolásnál feltűnik a korpuszkuláris elmélet egyik jellegzetes sajátága, az, hogy mindig bizonyos átlagok, középértékek meghatározására törekszik. Nem az egyes molekula lökésének hatása, hanem sok molekula lökésének középértéke az, ami a mérhető nyomásra fontossággal bír.

Ha minden molekula kezdeti helyzetét és kezdeti sebességét ismernénk, akkor a mechanika szerint elvben meghatározhatnók, hogy egy kiszemelt felületelem mily lökéseknek lesz kitéve és mily nyomást fog szenvedni. Azonban a molekulák nagy számánál fogva a tárgyalás e módja teljesen ki van zárva. A középértékek meghatározására elegendő, ha a molekulák eloszlására, sebességére, bizonyos átlagos feltevéseket teszünk. Így, hogy a nyugalomban levő gázban a molekulák «egyenletesen» töltik be a teret és a sebességek is «egyenletesen» vannak a különböző irányokra elosztva. Az egyenletes eloszlás alatt azt értjük, hogy két V és ΔV térfogatban levő molekulák száma, N és ΔN , úgy aránylik egymáshoz, mint a térfogatok:

$$\frac{N}{\Delta N} = \frac{V}{\Delta V}. \quad (2)$$

Fel kell tennünk, hogy a kisebb ΔV térfogat is oly nagy, hogy benne sok molekula foglal helyet. Az ilyen kis mennyiségeket, térfogatokat, időtartamokat stb., melyek méretei kicsinyek az edények méreteihez képest vagy a mérhető időkhöz képest, de me-

lyekben számos molekula foglal helyet, vagy melyekben számos ütközés történik stb., fizikai vagy makrodifferenciáloknak nevezük. Ezekkel úgy fogunk számolni, mint differenciálokkal, de tudatában kell lennünk, hogy ez csak közelítés.

A molekulák száma a térfogategységben lesz:

$$\nu = \frac{N}{V} = \frac{\Delta N}{\Delta V}, \quad (3)$$

a gáz sűrűsége pedig:

$$\rho = m\nu. \quad (4)$$

A sebességek egyenletes eloszlása alatt a tér különböző irányaira azt értjük, hogy a molekulák száma, melyek sebessége egy ΔS nagyságú és meghatározott irányítású térszögben fekszik, arányos a térszöggel:

$$\frac{\Delta_1 N}{N} = \frac{\Delta S}{4\pi}. \quad (5)$$

Bevezetve térbeli polárkoordinátákat:

$$\Delta S = \sin \vartheta \cdot \Delta \vartheta \cdot \Delta \varphi, \quad (6)$$

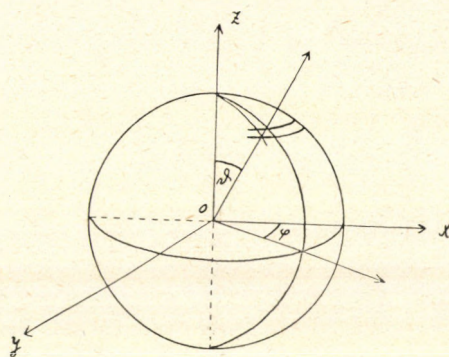
hol ϑ egy meghatározott iránnyal bezárt szöge a kiszemelt iránynak, φ pedig az előbbi irányra merőleges, a kezdőponton átmenő sík és a kiszemelt és fix irány által meghatározott sík metszésvonalának egy az előbbi síkban választott állandó iránnyal képezett szögét jelenti. Ha a kezdőpont körül egységnyi sugarú gömböt szerkesztünk, ϑ a pólustól való távolságot, φ a geográfiai hosszúságot, ΔS egy kúp által kimetszett területet, 4π a gömb egész felületét jelenti.

A molekulák sebessége általában nem lesz egyenlő. Legyen N_λ ama molekulák száma, melyek sebessége c_λ , a térfogategységben pedig ν_λ ily molekula van, hol:

$$\nu_\lambda = \frac{N_\lambda}{V}. \quad (7)$$

Egy molekula impulzusváltozása a falba való ütközésnél, ha sebessége a fal normálisával ϑ szöget zár be:

$$2mc_\lambda \cdot \cos \vartheta. \quad (8)$$



2. ábra.

Az összes molekulák száma, melyek sebességének iránya ϑ és $d\vartheta$ közt van a térfogategységben és melyek sebessége c_λ , legyen $\Delta\nu_\lambda$.

$$\Delta\nu_\lambda = \frac{\Delta N_\lambda}{V} = \frac{N_\lambda}{V} \frac{\int \Delta S}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \frac{N_\lambda}{V} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{1}{2} \nu_\lambda \sin \vartheta \cdot d\vartheta, \quad (9)$$

hol gömbölyű d -vel az előbb definiált és Δ -val jelölt makro-differenciálokat jelöljük.

A c_λ sebességű molekulák közül, melyek sebessége a normálissal ϑ szöget zár be, a felületegységbe az időegységben annyi ütközik, amennyit egy ferde hasáb, melynek oldalhossza c_λ és oldalainak iránya a normálissal ϑ szöget képez, térfogatának $\Delta\nu_\lambda$ -el való szorzása után kapunk. A hasáb térfogata:

$$c_\lambda \cos \vartheta.$$

A kiszemelt molekulák száma:

$$\Delta\nu_\lambda c_\lambda \cos \vartheta = \frac{1}{2} c_\lambda \nu_\lambda \cos \vartheta \sin \vartheta d\vartheta, \quad (10)$$

az impulzusváltozása ezeknek:

$$mc_\lambda^2 \nu_\lambda \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta; \quad (11)$$

integrálva ϑ -ra 0-tól $\frac{\pi}{2}$ -ig:

$$mc_\lambda^2 \nu_\lambda \int_0^{\frac{\pi}{2}} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta = \frac{1}{3} mc_\lambda^2 \nu_\lambda = \frac{1}{3} mc_\lambda^2 \frac{N_\lambda}{V}, \quad (12)$$

végre összegezve az összes különféle sebességű molekulákra, megkapjuk az összes impulzusváltozást, azaz a felületegységre gyakorolt nyomást:

$$p = \frac{1}{3} \frac{m}{V} \sum N_\lambda c_\lambda^2. \quad (13)$$

Vezessük be a sebesség négyzetének középértékét a következő egyenlettel:

$$\overline{c^2} = \frac{\sum N_\lambda c_\lambda^2}{\sum N_\lambda} = \frac{\sum N_\lambda c_\lambda^2}{N}, \quad (14)$$

a nyomás számára kapjuk:

$$p = \frac{1}{3} m \overline{c^2} \frac{N}{V}, \quad (15)$$

honnan :

$$pV = \frac{1}{3} \overline{mc^2} N = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} \overline{mc^2} N = \frac{2}{3} N \bar{\epsilon}. \quad (16)$$

$\frac{1}{2} \overline{mc^2} = \bar{\epsilon}$ egy molekula kinetikai energiájának középértéke.

Ha a kinetikai energia középértékével értelmezzük a temperaturát, a korpuszkuláris elméletben egyenletünk az ismert elemi gáz-törvénnyel egyezik meg. A kinetikus elméletben temperaturának a korpuszkulák középenergiájával arányos mennyiséget vezetünk be :

$$\frac{2}{3} \bar{\epsilon} = kT. \quad (17)$$

Ezután egyenletünk ily alakú lesz :

$$pV = NkT. \quad (18)$$

A nevezett gáztörvény ismert alakja :

$$pv = \frac{R}{\mu} T, \quad (19)$$

hol v a tömegegység térfogata, a specifikus térfogat, R az univerzális gázállandó, μ a molekulasúly, T az abszolút hőmérséklet. V -vel jelölve azt a térfogatot, mellyel annyi grammnyi anyag bír, mint a molekulasúly, μ -vel való szorzás után kapjuk :

$$pV = RT. \quad (20)$$

Ha N jelöli ama molekulák számát, melyek az anyag egy gramm molekulasúlynyi mennyiségében foglaltatnak, a korpuszkuláris elmélet alapján levezetett egyenletünk e gáztörvénnyel megegyezik, ha :

$$Nk = R, \quad (21)$$

azaz :

$$k = \frac{R}{N}. \quad (22)$$

R az abszolút gázállandó, melynek értéke :

$$R = 8,315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad}}. \quad (23)$$

N az úgynevezett AVOGADRO-féle szám, azaz egy gramm mol. anyagban levő molekulák száma. Erre találtuk megszámlálás útján, hogy $N = 6,2 \cdot 10^{23}$. Ebből $k = 1,34 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$. Egy gáz-molekula kinetikus energiájának középértéke T abszolút hőmérsékleten :

$$\bar{\epsilon}_T = \frac{3}{2} kT = 2,01 \cdot 10^{-16} \text{ erg} \cdot T. \quad (24)$$

A

$$pV = NkT \quad (25)$$

egyenletből a molekulák számára kapjuk:

$$N = \frac{pV}{kT}, \quad (26)$$

azaz a molekulák száma a nyomás, térfogat és temperatura által meg van határozva. Tehát különböző tömegű molekulákból álló gázoknál, ugyanabban a térfogatban, ugyanakkora temperatura és nyomásnál ugyanannyi molekula van. Ez az úgynevezett AVOGADRO-féle tétel.

2. §. A Maxwell-féle sebességeloszlás.

Egy gáz molekulái általában mindenféle sebességgel bírhatnak, tipikus sebességeloszlást csak oly esetekben várhatunk, ha a gáz viselkedésére nézve megszorító feltevéseket teszünk. Így keresni fogjuk azt a sebességeloszlást, mely a molekulák ütközései által nem változik és így egyensúlyban levő gáznak felel meg. Nyilván egy oly eloszlás, melynél minden gázmolekula sebessége egymással megegyezik, nem felel meg e feltételnek, mert minden ütközés alkalmával nemcsak a sebesség iránya, hanem nagysága is megváltozik és rövid időn belül oly állapot állana be, melynél mindenféle sebesség előfordul. Ezért eleve feltesszük, hogy egyensúlykor mindenféle sebességű molekula előfordul és keresni fogjuk azt a függvényt, mely meghatározza, hogy hány molekula van egy oly tartományban, melynek koordinátái és sebességei bizonyos határok közé vannak szorítva.

Ha ν a térfogategységben levő molekulák száma, akkor egy térfogatelemben, melyben a koordináták

$$\begin{aligned} x &\text{ és } x + dx, \\ y &\text{ « } y + dy, \\ z &\text{ « } z + dz \end{aligned} \quad (1)$$

közt változhatnak, hol dx , dy , dz makrodifferenciálok, a molekulák száma:

$$\nu dx dy dz = \nu(x, y, z, t) dx dy dz. \quad (2)$$

Hasonlóan N molekula közül ama molekulák száma, melyek sebessége az

$$\begin{aligned} u &\text{ és } u + du, \\ v &\text{ « } v + dv, \\ w &\text{ « } w + dw \end{aligned} \quad (3)$$

határok közt van, hol u , v , w a sebesség x , y , z komponensét jelenti:

$$Nf(u, v, w) du dv dw, \quad (4)$$

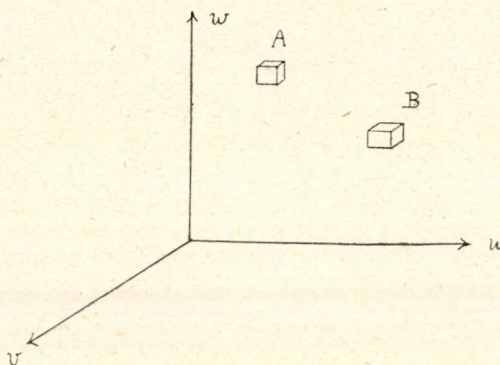
hol az f függvénynek azt a feltételt kell kielégítenie, hogy az összes sebességekre integrálva:

$$N = N \iiint f(u, v, w) du dv dw. \quad (5)$$

Ama molekulák száma, melyek koordinátái x és $x+dx, \dots$, sebességei az u és $u+du, \dots$ határok közt vannak egyidejűleg:

$$v f(x, y, z, u, v, w, t) dx dy dz du dv dw, \quad (6)$$

hol $dx dy dz du dv dw$ a hatdimenziós koordináta-sebesség-tér térfogateleme. Egyenletes térbeli eloszlásnál f független a koordinátáktól, stacionárius egyensúlyi állapotban pedig az időtől is.



4. ábra.



5. ábra.

Erre az esetre szorítkozva, meg fogjuk az $f(u, v, w)$ függvényt határozni.

Feltesszük, hogy a molekulák rugalmas gömbök, melyek átmérője σ .

Keresni fogjuk azokat a feltételeket, melyeknek teljesülniök kell, ha az eloszlás az ütközések által nem változik. E célból ki-
ragadjuk az összes lehetséges ütközések közül azokat, melyeknél:

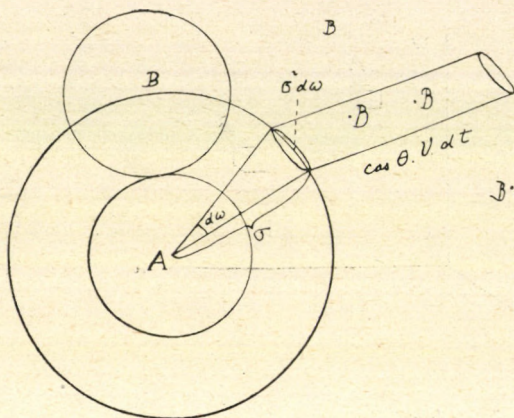
1. Az ütközés előtt az egyik molekula a sebesség-tér A tartományában van, azaz sebessége u és $u+du, \dots$ határok közt van.

2. A másik ütköző molekula az ütközés előtt B tartományában van, azaz sebessége u' és $u'+du' \dots$ határok közt.

3. Az első molekula centrumából a második centrumába mutató vektor egy meghatározott irány körül $d\omega$ térszögnyi nyílású kúpon belül fekszik. Az irány iránycosinusai legyenek l, m, n .

Az ütközéseket, melyek e három feltételt kielégítik, α -típusú ütközéseknek nevezzük.

Minden ily ütközés által az (A) tartományban levő molekulák száma egy egységgel csökken, ha ama kis számú ütközések-től eltekintünk, melyeknél a sebesség oly kevésbé változik, hogy az ütközés után is az (A) tartományban marad a molekula. Ütközés áll be, ha az (A) és (B) molekulák centrumának távolsága σ lesz. Az ütközések számának meghatározására célszerűen úgy járunk el, hogy az (A) molekulák középpontja körül σ sugarú gömböt szerkesztünk és a (B) molekulákat matematikai pontokkal helyettesítjük. Valahányszor egy ily gömb egy pontszerű (B) molekulát érint, egy ütközés következik be. Az ütközések száma csupán az (A) és (B) molekulák relatív sebességétől, V -től fog függni. A relatív sebesség komponensei $u-u'$, $v-v'$, $w-w'$,



6. ábra.

iránycosinusai: λ , μ , ν . Ha a (B) molekulákat nyugvóknak tekintjük, egy (A) molekula annyi α -típusú ütközést szenved az időegységben, mint ahány (B) molekulát súrol a σ sugarú gömb $\sigma^2 d\omega$ nagyságú és meghatározott (3) feltételnek megfelelő fekvésű felületeleme.

A felületelem dt idő alatt súrolja egy ferde henger térfogatát, ami:

$$\sigma^2 d\omega \cos \theta V \cdot dt = V \sigma^2 d\omega dt (\lambda + m\mu + n\nu), \quad (7)$$

hol:

$$\cos \theta = \lambda + m\mu + n\nu, \quad (8)$$

és θ a relatívsebesség és a centrumokat összekötő egyenesek által bezárt szög.

Mivel a térfogategységben $\nu f(u', v', w') du' dv' dw'$ (B) molekula van, egy (A) molekula α -típusú ütközéseinek száma dt idő alatt:

$$\nu f(u', v', w') du' dv' dw' V \sigma^2 \cos \theta d\omega dt. \quad (9)$$

A térfogatelemben van

$$\nu f(u, v, w) du dv dw \quad (10)$$

(A) molekula, tehát az összes α -típusú ütközések száma lesz:

$$\begin{aligned} \nu^2 f(u, v, w) f(u', v', w') V \sigma^2 \cos \theta du dv dw du' dv' dw' d\omega dt = \\ = \nu^2 f f' V \sigma^2 \cos \theta d\Omega d\Omega' d\omega dt, \end{aligned} \quad (11)$$

ha f -el $f(u, v, w)$ -t, f' -vel $f(u', v', w')$ -t jelöljük és továbbá $d\Omega = du dv dw$, $d\Omega' = du' dv' dw'$ az (A), ill. (B) tartomány térfogateleme.

Az α -típusú ütközéseken kívül tekintetbe vesszük a β -típusú ütközéseket, melyeknél az ütközés után van az első molekula az (A), a második a (B) tartományban, a centrumokat összekötő egyenes épúgy fekszik, mint az α -típusú ütközéseknél. Egy β -típusú ütközés által az (A) molekulák száma egy egységgel növekszik. A sebességeket az ütközés előtt felső vízszintes vonással jelölve, a β -típusú ütközések száma lesz:

$$\begin{aligned} \nu^2 f(\bar{u}, \bar{v}, \bar{w}) f(\bar{u}', \bar{v}', \bar{w}') V \sigma^2 \cos \theta d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' d\omega dt = \\ = \nu^2 f \bar{f}' V \sigma^2 \cos \theta d\bar{\Omega} d\bar{\Omega}' d\omega dt. \end{aligned} \quad (12)$$

A sebességek, melyekkel a β -típusú ütközés esetében a molekula az ütközés előtt bír $\bar{u}, \dots \bar{u}' \dots$ azok a sebességek, melyekkel az α -típusú ütközésnél az ütközés után bír. A kétféle ütközés számának összehasonlításakor a sebesség ütközés utáni értékeit az ütközés előtti értékeivel ki kell fejezni.

Az ütközések utáni sebességnek az ütközés előtti sebességgel való kifejezése céljából vegyük rugalmas síma gömbök ütközését részletesebben szemügyre. A sebességet két komponensre bontjuk: az egyik a két gömb közös érintősíkjaiba esik és az ütközés folyamán nem változik «síma» gömbök esetében. A másik komponens merőleges az érintősíkra és a két gömb centrumát összekötő egyenesbe esik. Az ütközés folyamán egyedül ez a komponens változik, még pedig úgy, hogy a két gömb ezeket a «normális» sebességeket felcseréli. Ezt beláthatjuk, ha tekintetbe vesszük, hogy rugalmas ütközésnél úgy a kinetikai energia, mint az impulzus változatlan marad. Ha c, c' jelenti az (A) és (B) molekula ütközés előtti, \bar{c}, \bar{c}' ütközés utáni sebességének a centrumokat összekötő egyenes irányába eső komponensét, akkor fennáll:

$$mc + mc' = m\bar{c} + m\bar{c}', \quad (13)$$

$$\frac{1}{2}mc^2 + \frac{1}{2}mc'^2 = \frac{1}{2}m\bar{c}^2 + \frac{1}{2}m\bar{c}'^2, \quad (14)$$

egyszerűsítés és rendezés után kapjuk:

$$c - \bar{c} = \bar{c}' - c', \quad (15)$$

$$c^2 - \bar{c}^2 = \bar{c}'^2 - c'^2, \quad (16)$$

a felső egyenlettel osztva az alsót, lesz:

$$c + \bar{c} = \bar{c}' + c', \quad (17)$$

ami a felső egyenlettel együtt csak úgy állhat fenn, ha:

$$c = \bar{c}' \quad (18)$$

$$\bar{c} = c'; \quad (19)$$

itt kizárjuk a $\bar{c} = c$, $\bar{c}' = c'$ megoldást, amely azt jelentené, hogy a molekulák nem ütköznek, hanem egymáson áthaladva folytatják pályájukat. Tehát a relatív sebesség normális komponense az ütközés után az (a) esetben megegyezik annak ütközés előtti értékével a (β) esetben. Az ütközés által a relatív sebesség normális komponensének előjele megváltozik.

A relatív sebesség vetülete a centrumokat összekötő egyenesre:

$$W = V \cos \theta = V(l\lambda + m\mu + n\nu) = \\ = l(u - u') + m(v - v') + n(w - w'). \quad (20)$$

Ha a sebességet (a) esetben ütközés után felső vonással jelöljük, lesz:

$$\bar{u} = u - lW = u - \{l^2(u - u') + lm(v - v') + ln(w - w')\}, \\ \bar{u}' = u' + lW = u' + \{l^2(u - u') + lm(v - v') + ln(w - w')\}, \quad (21)$$

Ez összefüggések segítségével kifejezhetjük a $d\bar{Q}d\bar{Q}'$ térelemet a $dQdQ'$ térelemmel a többszörös differenciálok átalakítására vonatkozó szabály szerint. Ezekre fennáll:

$$d\bar{u}d\bar{v}d\bar{w}d\bar{u}'d\bar{v}'d\bar{w}' = D du dv dw du' dv' dw',$$

hol a D függvénydetermináns:

$$D = \begin{vmatrix} \frac{\partial \bar{u}}{\partial u}, & \frac{\partial \bar{u}}{\partial v}, & \frac{\partial \bar{u}}{\partial w}, & \frac{\partial \bar{u}}{\partial u'}, & \frac{\partial \bar{u}}{\partial v'}, & \frac{\partial \bar{u}}{\partial w'} \\ \frac{\partial \bar{v}}{\partial u}, & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial \bar{v}}{\partial w'} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \frac{\partial \bar{w}'}{\partial u}, & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \frac{\partial \bar{w}'}{\partial w'} \end{vmatrix}. \quad (22)$$

A függvénydetermináns az egység. Ugyanis a determináns értéke nem függ a sebességtől, mert az ütközés utáni sebességek lineáris függvényei az ütközés előtti sebességnek, aminek komponensei

szerint differenciálunk. Mivel a determináns értéke nem függ a sebességtől, elég egy speciális esetben meghatározni a térelemek transzformációját és a determináns értékét. Ugyanis, ha a sebesség nem változik, tehát: $d\mathcal{Q}d\mathcal{Q}' = d\bar{\mathcal{Q}}d\bar{\mathcal{Q}}'$, akkor nyilván

$$D = +1, \quad (23)$$

ami a determináns értéke minden esetben.

Tehát általában fennáll:

$$d\mathcal{Q}d\mathcal{Q}' = d\bar{\mathcal{Q}}d\bar{\mathcal{Q}}'. \quad (24)$$

Ez egy speciális folyománya a LIOUVILLE-féle tételnek, mellyel később fogunk foglalkozni.

A β -típusú ütközések száma eszerint:

$$\nu^2 \bar{f}f' V \sigma^2 \cos \theta d\mathcal{Q}d\mathcal{Q}' d\omega dt. \quad (25)$$

Az (A) molekulák számának megváltozását a dt időelemben megkapjuk, ha az összes (B) tartományokra, azaz az összes $u'v'w'$ sebességekre és a centrumvonal minden irányára nézve integrálunk:

$$\nu^2 du dv dw dt \iiint (\bar{f}f' - ff') V \sigma^2 \cos \theta du' dv' dw' d\omega. \quad (26)$$

Mivel a molekulák száma a $d\mathcal{Q}$ tartományban $\nu f d\mathcal{Q}$ volt t időben, $t+dt$ időben lesz $\nu \left(f + \frac{\partial f}{\partial t} dt \right) d\mathcal{Q}$, a változás $\nu \frac{\partial f}{\partial t} d\mathcal{Q} dt$, ami egyenlő a fent talált kifejezéssel. Tehát:

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \nu \iiint (\bar{f}f' - ff') V \sigma^2 \cos \theta d\omega du' dv' dw'. \quad (27)$$

Stacionárius állapotban: $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$. E feltétel ki van elégítve, ha fennáll:

$$\bar{f}f' = ff'. \quad (28)$$

Azt is kimutathatjuk, hogy ez a feltétel nemcsak elégséges, hanem szükséges is.

Ennek kimutatása céljából vezessük be a BOLTZMANN-féle H függvényt:¹

$$H = \int \nu f \cdot \log(\nu f) d\mathcal{Q}, \quad (29)$$

mely tisztán a sebességeloszlástól függ. Stacionárius állapotban:

¹ A H függvény jelentőségének más szempontból való megvilágítását lásd a 80. oldalon.

$$\frac{dH}{dt} = 0. \quad (30)$$

$$\frac{dH}{dt} = \int \nu \frac{\partial f}{\partial t} (1 + \log(\nu f)) d\Omega. \quad (31)$$

$\frac{\partial f}{\partial t}$ helyébe annak fent talált értékét helyettesítve:

$$\frac{dH}{dt} = \nu^2 \iiint (1 + \log(\nu f)) (\bar{f}f' - ff') V \sigma^2 \cos \theta d\omega d\Omega d\Omega'. \quad (32)$$

A H függvény fenti definíciójánál kitüntettük az (A) molekulákat, amennyiben az (A) tartományra, azaz a u, v, w sebességkoordinátákra integráltunk. Épígy kiindulhattunk volna a (B) molekulákból, az egész változás csak az volna, hogy u, v, w helyébe a megfelelő vesszős mennyiségeket írjuk:

$$H = \int \nu f' \log(\nu f') d\Omega' \quad (33)$$

és

$$\frac{dH}{dt} = \nu^2 \iiint (1 + \log(\nu f')) (\bar{f}f' - ff') V \sigma^2 \cos \theta d\omega d\Omega d\Omega'. \quad (34)$$

A $\frac{dH}{dt}$ számára talált két kifejezést összeadva és kettővel osztva kapjuk:

$$\frac{dH}{dt} =$$

$$\frac{1}{2} \nu^2 \iiint (2 + \log(\nu f) + \log(\nu f')) (\bar{f}f' - ff') V \sigma^2 \cos \theta d\omega d\Omega d\Omega'. \quad (35)$$

E formulában az α -típusú ütközéseknek megfelelő felső vonás nélküli mennyiségek ki vannak tüntetve a felülvonásosokkal szemben. Kiindulva a β -típusú ütközésekből, a következő azonos értékű kifejezést kapjuk, melyben a felső vonással bíró és anélküli mennyiségek fel vannak cserélve:

$$\frac{dH}{dt} =$$

$$- \frac{1}{2} \nu^2 \iiint (2 + \log(\nu^2 \bar{f}f')) (\bar{f}f' - ff') V \sigma^2 \cos \theta d\omega d\Omega d\Omega', \quad (36)$$

hol $\log \nu f + \log \nu f'$ helyébe $\log \nu^2 \bar{f}f'$ -t írtunk és hol már tekintetbe vettük, hogy:

$$du dv dw du' dv' dw' = d\Omega d\Omega' \quad (37)$$

és

$$d\bar{u} d\bar{v} d\bar{w} d\bar{u}' d\bar{v}' d\bar{w}' = d\bar{\Omega} d\bar{\Omega}'$$

megegyeznek.

Ismét összeadva és felelve $\frac{dH}{dt}$ két utoljára talált kifejezését:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{1}{4} v^2 \iiint (\log(v^2 \bar{f}\bar{f}') - \log(v^2 f f')) (\bar{f}\bar{f}' - f f') V \sigma^2 \cos \theta d\omega d\Omega d\Omega'. \quad (38)$$

A két zárójeles tényező előjele mindig megegyezik, azért szorzatuk mindig pozitív. Épúgy $V \cos \theta > 0$, mert ütközés tényleg csak akkor jöhet létre, ha a relatív sebesség normális komponense pozitív. Az egész integrál tehát pozitív és így:

$$\frac{dH}{dt} \leq 0. \quad (39)$$

Stacionárius állapotban pedig:

$$\frac{dH}{dt} = 0. \quad (40)$$

Mivel az integrálandó függvény seholsem negatív, az integrál zérus csak úgy lehet, ha az integrandus mindenütt eltűnik, azaz kell, hogy legyen:

$$\bar{f}\bar{f}' - f f' = 0, \quad \text{azaz} \quad \bar{f}\bar{f}' = f f', \quad (41)$$

mely feltétel szükséges voltát is kimutattuk ezzel.

A függvényegyenlet megoldása céljából vegyük mindkét oldal logaritmusát:

$$\log \bar{f} + \log \bar{f}' = \log f + \log f'. \quad (42)$$

Ezt kielégíti a sebességek minden oly $\chi(u, v, w)$ függvénye, melynél az ütközés folyamán $\chi + \chi'$ változást nem szenved.

$$\log f = \chi, \quad (43)$$

azaz:

$$f = e^\chi. \quad (44)$$

Az ütközésnél változatlanul maradó függvények, azaz az ütközésnek invariánsai a következő függvényei a sebességnek:

1. a kinetikus energiák összege:

$$\frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2) + \frac{1}{2} m (u'^2 + v'^2 + w'^2), \quad (45)$$

2. az impulzuskomponensek összege:

$$\begin{aligned} mu + mu', \\ mv + mv', \\ mw + mw'. \end{aligned} \quad (46)$$

Ezek a lineáris, illetőleg quadratikus formák invariánsai annak a lineáris transzformációnak, mely az ütközés utáni sebesség komponenseit az ütközés előtti komponensekkel fejezi ki. Bevezetve $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4, \alpha_5$ tetszésszerűen állandókat, f általános alakja lesz:

$$\log f = \alpha_1 m(u^2 + v^2 + w^2) + \alpha_2 mu + \alpha_3 mv + \alpha_4 mw + \alpha_5. \quad (47)$$

Uj: $h, u_0, v_0, w_0, \log A$, állandókat vezetve be, ily alakra hozható:

$$\log f = -hm \{(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2\} + \log A, \quad (48)$$

azaz:

$$f = A \cdot e^{-hm \{(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2\}}. \quad (49)$$

Ez a formula állítja elő a stacionárius állapotnak megfelelő MAXWELL-ről elnevezett sebességeloszlást. Az állandók A, h, u_0, v_0, w_0 jelentése meghatározandó. h pozitív, mert f végtelen nagy sebesség esetében eltűnik.

Az állandók meghatározására előkészítésül képezzük egy ψ mennyiségnek összegét, ha ψ -nek minden molekulán megadott értéke van.

$$\Sigma \psi = \nu \iiint \psi A e^{-hm \{(u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2\}} du dv dw. \quad (50)$$

Vezessünk be új változókat:

$$\begin{aligned} u - u_0 &= u, \\ v - v_0 &= v, \\ w - w_0 &= w, \end{aligned} \quad (51)$$

a differenciálok lesznek:

$$\begin{aligned} du &= du, \\ dv &= dv, \\ dw &= dw, \end{aligned} \quad (52)$$

$$\Sigma \psi = \nu \iiint \psi A e^{-hm(u^2 + v^2 + w^2)} du dv dw. \quad (53)$$

Alakítsuk át az integrált polárkoordináták bevezetésével:

$$\begin{aligned} u &= c \sin \theta \cos \Phi, \\ v &= c \sin \theta \sin \Phi, \\ w &= c \cos \theta, \end{aligned} \quad (54)$$

$$\Sigma \psi = \nu \iiint \psi A e^{-hmc^2} \frac{\partial(u, v, w)}{\partial(c, \theta, \Phi)} dc d\theta d\Phi. \quad (55)$$

A függvénydetermináns a térbeli polárkoordinátáknak megfelelő térelem faktora:

$$\frac{\partial (u, v, w)}{\partial (c, \theta, \Phi)} = \begin{vmatrix} \sin \theta \cos \Phi & c \cos \theta \cos \Phi & -c \sin \theta \sin \Phi \\ \sin \theta \sin \Phi & c \cos \theta \sin \Phi & c \sin \theta \cos \Phi \\ \cos \theta & -c \sin \theta & 0 \end{vmatrix} = c^2 \sin \theta, \quad (56)$$

$$\Sigma \psi = \nu \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \psi A e^{-hmc^2} c^2 \sin \theta d\theta d\Phi dc. \quad (57)$$

Legyen:

$$\psi = 1, \quad \text{akkor} \quad \Sigma \psi = \nu \quad (58)$$

a molekulák száma a térfogategységben.

ν -vel való osztás θ és Φ -re való integrálás után kapjuk:

$$1 = 4\pi A \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^2 dc. \quad (59)$$

Ennek az integrálnak kiszámítása visszavezethető az ismeretes LAPLACE-féle határozott integrál kiszámítására:

$$\int_0^\infty e^{-x^2} dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}. \quad (60)$$

Ez az $x = y \sqrt{a}$ substitúcióval átmegy a következő integrálba:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} \sqrt{a} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}, \quad (61)$$

azaz:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} dy = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}. \quad (62)$$

Differenciálva az a parameter szerint:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} y^2 dy = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad (63)$$

még egyszer differenciálva:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} y^4 dy = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{a^5}}, \quad (64)$$

esetünkben $a = hm$, ezért lesz:

$$1 = 4\pi A \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{h^3 m^3}}, \quad (65)$$

azaz :

$$A = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}}, \quad (66)$$

amivel az A konstans értéket meghatároztuk, egyelőre h segélyével.

A gáz középsebességének komponenseit megkapjuk, ha ψ helyébe u, v, w -t teszünk.

$$\Sigma u = \nu A \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{hm(u^2+v^2+w^2)} u \, du \, dv \, dw \quad (67)$$

$$= \nu A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmu^2} u \, du \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmv^2} dv \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-hmw^2} dw = 0, \quad (68)$$

$$\Sigma u = \Sigma(u - u_0) = 0, \quad (69)$$

azaz

$$\Sigma u = \nu u_0, \quad (70)$$

$$u_0 = \frac{\Sigma u}{\nu}, \quad (71)$$

tehát u_0, v_0, w_0 a molekulák középsebességeinek komponensei.

Vége legyen :

$$\psi = u^2 + v^2 + w^2, \quad (72)$$

akkor a középenergiát kapjuk meg :

$$\begin{aligned} \Sigma(u^2 + v^2 + w^2) &= 4\pi A \nu \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^4 dc = 4\pi A \nu \cdot \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{h^5 m^5}} = \\ &= \frac{3}{2} A \sqrt{\frac{\pi^3}{h^5 m^5}} \nu = \frac{3}{2} \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \sqrt{\frac{\pi^3}{h^5 m^5}} \nu = \frac{3}{2} \frac{1}{hm} \nu. \end{aligned} \quad (73)$$

Beírva ismét $u = u - u_0, v = v - v_0, w = w - w_0$ értékeket, lesz :

$$\begin{aligned} &\Sigma \{(u - u_0)^2 + (v - v_0)^2 + (w - w_0)^2\} = \\ &= \Sigma(u^2 + v^2 + w^2) - 2\Sigma(uu_0 + vv_0 + ww_0) + \Sigma(u_0^2 + v_0^2 + w_0^2) = \\ &= \frac{3}{2} \frac{\nu}{hm}. \end{aligned} \quad (74)$$

Tekintetbe véve, hogy $\Sigma uu_0 = u_0 \Sigma u = \nu u_0^2$ és $hm\nu = \varrho$, szorozva $\frac{1}{2}m$ -el mindkét oldalt, és rendezve kapjuk :

$$\frac{1}{2} m \Sigma(u^2 + v^2 + w^2) = \frac{3}{4h} \nu + \frac{1}{2} \varrho (u_0^2 + v_0^2 + w_0^2). \quad (75)$$

A baloldal a gáz kinetikai energiája a térfogategységben, a jobboldal második tagja pedig a gáz translatorius mozgásából eredő kinetikai energia. Ez utóbbitól eltekintve, egy molekula közepes kinetikai energiáját ν -vel való osztás által kapjuk meg, és ez egyenlő $\frac{3}{4h}$ -val.

A térfogategységben levő molekulák száma, melyek sebessége u és $u+du$, v és $v+dv$, w és $w+dw$ közt van, $\nu f du dv dw$, hol:

$$f = Ae^{-hm(u^2+v^2+w^2)}; \quad (76)$$

ama molekulák száma pedig, melyek sebességének abszolút értéke c és $c+dc$ közt van:

$$\nu \int_0^\pi \int_0^{2\pi} Ae^{-hmc^2} c^2 \sin \theta dc d\theta d\phi = \nu \cdot 4\pi Ae^{-hmc^2} c^2 dc. \quad (77)$$

Grafikusan feltüntethetjük a (76) és (77)-nek megfelelő eloszlást, ha az abcissa-tengelyre a c -t, az ordinátáknak pedig a molekulák számát rajzoljuk fel.

A MAXWELL-féle sebességeloszlásból még egy rendkívül fontos következtetést vonhatunk le arra az esetre, ha többféle gáz keveréke tölti be a teret.

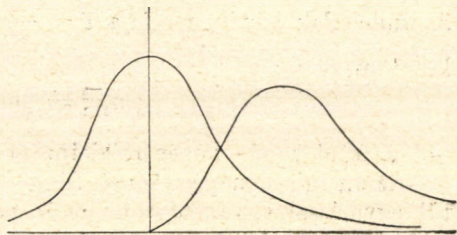
Az egyik gáz molekuláira vonatkozó mennyiségeket 1-es, a másikéra vonatkozókat 2-es indexszel jelölve, vegyük először az első, aztán a második gáz molekulái közti ütközéseket, végre az első gáz molekuláinak a második gáz molekuláival való ütközéseit tekintetbe. Ekkor az egyensúly feltételeként három függvényegyenletet kapunk:

$$\begin{aligned} \tilde{f}_1 \tilde{f}'_1 &= f_1 f'_1, \\ \tilde{f}_2 \tilde{f}'_2 &= f_2 f'_2, \\ \tilde{f}_1 \tilde{f}'_2 &= f_1 f'_2; \end{aligned} \quad (78)$$

hol a \sim jellel az f függvény ütközés utáni állapotát jelöljük. Az első és második egyenlet megoldásaként az ismert MAXWELL-féle megoldást kapjuk, de más állandókkal:

$$f_1 = A_1 e^{-h_1 m_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2)} = A_1 e^{-h_1 m_1 c_1^2}, \quad (79)$$

$$f_2 = A_2 e^{-h_2 m_2 (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2)} = A_2 e^{-h_2 m_2 c_2^2}, \quad (80)$$



7. ábra.

hol

$$A_1 = \left(\frac{h_1 m_1}{\pi} \right)^{3/2}, \quad A_2 = \left(\frac{h_2 m_2}{\pi} \right)^{3/2}. \quad (81)$$

E megoldásoknak azonban ki kell elégíteniök az utolsó egyenletet is, amiből az állandókra kapunk feltételt:

$$A_1 A_2 e^{-h_1 m_1 \bar{c}_1^2 - h_2 m_2 \bar{c}_2^2} = A_1 A_2 e^{-h_1 m_1 c_1^2 - h_2 m_2 c_2^2}. \quad (82)$$

A kitevőknek meg kell egyezniök:

$$h_1 m_1 \bar{c}_1^2 + h_2 m_2 \bar{c}_2^2 = h_1 m_1 c_1^2 + h_2 m_2 c_2^2. \quad (83)$$

Ezenkívül rugalmas ütközésnél a kinetikai energia változatlan marad:

$$m_1 \bar{c}_1^2 + m_2 \bar{c}_2^2 = m_1 c_1^2 + m_2 c_2^2. \quad (84)$$

E két egyenlet egyszerre csak úgy állhat fenn, ha:

$$h_1 = h_2. \quad (85)$$

A molekulák középenergiája $\bar{\varepsilon} = \frac{3}{4h}$, tehát független a molekulák tömegétől:

$$\frac{1}{2} m_1 \bar{c}_1^2 = \frac{1}{2} m \bar{c}^2, \quad (86)$$

hol a felső vonás középértékképzést jelent.

Az energia középértékének függetlensége a molekulák tömegétől egymással egyensúlyban levő gázoknál lehetővé teszi, hogy $\bar{\varepsilon}$ középértékkel arányosnak tekintsük a temperaturát. Ha az arányossági faktort úgy választjuk, hogy:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} kT = \frac{3}{4h}, \quad (87)$$

akkor h a már régebben bevezetett k -val következőkép függ össze:

$$h = \frac{1}{2kT}. \quad (88)$$

A MAXWELL-féle sebességeloszlás állandója, h , ez értékének felhasználásával lesz:

$$A = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}. \quad (89)$$

Az energia középértékének függetlensége a molekula természeté-

től, az ú. n. æquipartitio törvénye, sokkal általánosabb érvénnyel bír.

Ha ama független adatok számát, melyek egy rendszer energiájának kifejezésében előfordulnak, a szabadsági fokok számának nevezzük, úgy egy ideális gáz molekulája, melynek energiája a három sebességi komponenstől függ, három szabadsági fokkal bír. Egy szabadsági fokra középértékben

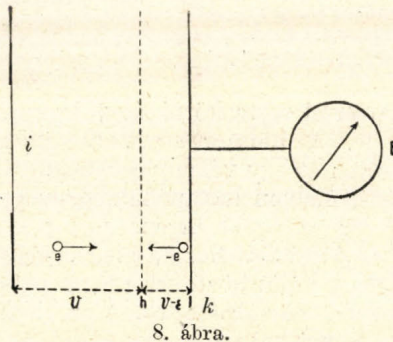
$$\frac{1}{2}kT \quad (90)$$

energia esik.

Általában az æquipartitio tétele szerint minden szabadsági fokra középértékben elegendő magas hőmérsékleten $\frac{1}{2}kT$ energia esik, függetlenül a szabadsági fok természetétől. A klasszikus mechanika alapján álló statisztikai mechanika szerint a tétel egészen általános érvényű volna, a korlátozás magas hőmérsékletre a quantumelmélet folyománya.

3. §. A Maxwell-féle sebességeloszlás kísérleti igazolása.

A MAXWELL-féle sebességeloszlás kísérleti igazolása legelőször RICHARDSON-nak¹ sikerült. RICHARDSON nem neutrális molekulák, hanem izzó fonálból kilépő elektronok sebességeloszlását vizsgálta. Általában könnyebb töltött részek jelenlétének kimutatása és sajátosságainak vizsgálata és ezért általában sokkal többet tudunk töltött részek viselkedésére vonatkozólag, mint neutrális részekről. Kísérleti berendezése a következő: i izzó fonálból kilépő elektronok k fémlapra esnek. A fémlap E elektrométerrel van kapcsolva, melynek segítségével a fémlap által bizonyos időben felvett töltést megmérhetjük. A fémlap előtt h dróthálót alkalmazunk, ami lehetővé teszi, hogy k és h közt elektromos teret létesítsünk. E teret oly irányúnak választjuk, hogy az elektronokat a k lemeztől eltéríteni igyekezzék, ekkor csak azok az elektronok érik el a k lemezt, melyek kinetikai energiája nagyobb, mint az a munka, amit az elektromos tér az elektronon végez, ha h -tól



¹ O. W. RICHARDSON, Phil. Transact. 207, p. 8. 1906.

k -ig halad. Ha a potenciálkülönbség h és k közt V , úgy azoknál az elektronoknál, melyek k -t elérik:

$$\frac{1}{2}mv^2 > eV, \quad (1)$$

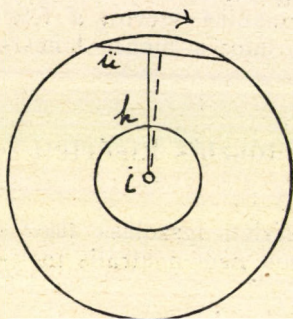
hol e az elektron töltése, m a tömege, v a sebessége.

Különböző V potenciálkülönbségnél meghatározzuk a k lemez feltöltődését ugyanakkora idő alatt és így az elektronok sebességeloszlását.

A RICHARDSON-féle eljárás tájékoztat amaz elektronok sebességeloszlásáról, melyek egy izzó fonálból lépnek ki és melyek kinetikai energiája az izzófonál molekuláival és a benne elnyelt gázmolekulákkal volt egyensúlyban.

Az eloszlás görbéje jó megegyezésben van a MAXWELL-féle eloszlás görbéjével, habár kisebb eltérések észlelhetők megfelelően annak, hogy a stacionárius állapotra vonatkozó feltételek nincsenek szigorúan kielégítve.

Neutrális molekulák sebességeloszlásának kísérleti vizsgálata először O. STERN-nek sikerült.¹ STERN egy vékony ezüstözött platinafonalat vákuumban elektromos áram segítségével izzásba hozott és az elpárolgó ezüstmolekulák sebességeloszlását vizsgálta meg. E célból a fonalat egy kör-



9. ábra.

hengerrel vette körül úgy, hogy a fonál a henger tengelyét képezte. A henger egyik alkotója mentén vékony nyílással bírt, melyen át egy vékony ezüstgáznyaláb ment ki és egy üveglemezre esett, melyen lecsapódott keskeny sávszerű ezüstréteg képződött.

Ha az egész berendezést a fonál mint tengely körül egyenletes forgásba hozta, az ezüstsáv az üveglemezen kiszélesedett, mert a különböző sebességű ezüstmolekulák a mozgó lemez különböző részeire estek. A mellékelt ábra, mely a fonatra merőleges metszetben mutatja a készülék berendezését, minden további magyarázatot feleslegessé tesz (i izzó platinafonál h fémhenger, $ü$ üveglemez, kihúzott vonal az elektronok útja forgó készülékben, pontozott vonal nyugvó készülékben).

A kiszélesedett sáv ezüstrétegének vastagságából annak különböző részein, következtethetünk a különböző sebességű molekulák arányszámára. A sebességeloszlás jellege teljesen megfelel a MAXWELL-félének, a kis és igen nagy sebességű moleku-

¹ O. STERN: Zeitschr. f. Phys. 2. p. 49. 1920; 3. p. 417. 1920.

lák száma zérus felé tart, közben egy maximum van. A középsebesség abszolút értéke is meghatározható a körforgás sebessége ismeretéből és a berendezés méreteiből és jó megegyezésben van az izzó fonál hőmérsékletének megfelelő középsebességgel. Exakt mérésekre a módszer egyelőre még nem alkalmas.

4. §. Az ütközések száma, a szabad úthossz.

Az α -típusú ütközések számára a térfogategységben találtuk (19. lap, (11) egyenlet):

$$\nu^2 f(u, v, w) f(u', v', w') V \sigma^2 \cos \theta du dv dw du' dv' dw' d\omega, \quad (1)$$

hol a 26. lap (66) egyenlete és a 27. lap (76) egyenlete szerint:

$$f(u, v, w) = \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmc^2}, \quad (2)$$

$$c^2 = u^2 + v^2 + w^2. \quad (3)$$

A térfogategységben az időegység alatt létrejövő ütközések számát megkapjuk, ha a fenti kifejezést az $u, \dots w', \omega$ változók összes értékeire integráljuk.

Először a térszögelemet fejezzük ki polárkoordináták segítségével:

$$d\omega = \sin \theta d\theta d\Phi \quad (4)$$

és integrálunk Φ -re 0-tól 2π -ig, θ -ra 0-tól $\frac{\pi}{2}$ -ig, mert ütközés csak akkor jöhet létre, ha θ , a relatív sebesség és a centrumokat összekötő vonal által képezett szög hegyes szög.

$$\int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^{2\pi} \sin \theta \cos \theta d\theta d\Phi = 2\pi \int_{\frac{1}{4}}^{\frac{\pi}{2}} \sin 2\theta d(2\theta) = \pi. \quad (5)$$

Ezt tekintetbe véve az α -típusú ütközések száma lesz:

$$\pi \nu^2 \frac{h^3 m^3}{\pi^3} e^{-hm(c^2 + c'^2)} V \sigma^2 du dv dw du' dv' dw'. \quad (6)$$

Vezessük be új változóknak a két ütköző molekula közös tömegcentrumának sebességkomponenseit és a B molekula relatívsebességét az A molekulára vonatkoztatva:

$$\begin{aligned} u &= \frac{1}{2}(u + u'), & \alpha &= u' - u, \\ v &= \frac{1}{2}(v + v'), & \beta &= v' - v, \\ w &= \frac{1}{2}(w + w'), & \gamma &= w' - w. \end{aligned} \quad (7)$$

Az integráció elemi tartománya lesz:

$$du dv dw du' dv' dw' = \frac{\partial(u, v, w, u', v', w')}{\partial(u, v, w, \alpha, \beta, \gamma)} du dv dw d\alpha d\beta d\gamma, \quad (8)$$

hol a függvény-determináns reciprokja:

$$\left(\frac{\partial(u, \dots w')}{\partial(u, \dots \gamma)} \right)^{-1} = \frac{\partial(u, \dots \gamma)}{\partial(u, \dots w')} = \quad (9)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial u}{\partial u} & \frac{\partial u}{\partial u'} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial \alpha}{\partial u} & \frac{\partial \alpha}{\partial u'} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial v}{\partial v} & \frac{\partial v}{\partial v'} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{\partial \beta}{\partial v} & \frac{\partial \beta}{\partial v'} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial w}{\partial w} & \frac{\partial w}{\partial w'} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{\partial \gamma}{\partial w} & \frac{\partial \gamma}{\partial w'} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & +1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & +1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \frac{1}{2} & \frac{1}{2} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & +1 \end{vmatrix} = 1,$$

tehát:

$$du dv dw du' dv' dw' = du dv dw d\alpha d\beta d\gamma. \quad (10)$$

és az α -típusú ütközések száma:

$$\pi v^2 \frac{h^3 m^3}{\pi^3} e^{-hm(c^2 + c'^2)} V \sigma^2 du dv dw d\alpha d\beta d\gamma. \quad (11)$$

Itt

$$V^2 = (u' - u)^2 + (v' - v)^2 + (w' - w)^2 = \alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 \quad (12)$$

és

$$\begin{aligned} c^2 + c'^2 &= u^2 + v^2 + w^2 + u'^2 + v'^2 + w'^2 = \\ &= 2(u^2 + v^2 + w^2) + \frac{1}{2}(\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2), \end{aligned} \quad (13)$$

mivel:

$$2u^2 + \frac{1}{2}\alpha^2 = 2 \cdot \frac{1}{4}(u^2 + u'^2 + 2uu') + \frac{1}{2}(u^2 + u'^2 - 2uu') = u^2 + u'^2 \quad (14)$$

és hasonlóan a többi koordinátákra.

C -vel jelölve a tömegközéppont sebességének abszolút értékét:

$$C^2 = u^2 + v^2 + w^2,$$

lesz:

$$c^2 + c'^2 = 2C^2 + \frac{1}{2}V^2. \quad (16)$$

Vezessünk be térbeli polárkoordinátákat:

$$\begin{aligned} u &= C \sin \theta \cos \Phi, & a &= V \sin \psi \cos \chi, \\ v &= C \sin \theta \sin \Phi, & \beta &= V \sin \psi \sin \chi, \\ w &= C \cos \theta, & \gamma &= V \cos \psi, \end{aligned} \quad (17)$$

hol az integráció kiterjed a következő tartományokra:

$$\begin{aligned} 0 < \theta &\leq \pi, & 0 < \psi &\leq \frac{\pi}{2}, \\ 0 < \Phi &\leq 2\pi, & 0 < \chi &\leq 2\pi. \end{aligned} \quad (18)$$

Tekintetbe vettük, hogy az integrálásnál minden ütközés kétszer fordulna elő, ha ψ számára 0-tól π -ig integrálnánk, mert minden ütközést kétszer számítanánk, egyszer mikor 1 molekula 2-vel ütközik és mikor 2 ütközik 1-el, mely esetekben a relatívsebesség ép ellentett irányú. Ez esetek kirekesztésére integrálunk ψ számára csak $\frac{\pi}{2}$ -ig.

Integrálva az irányokra, kapjuk az ütközések számára:

$$\begin{aligned} \pi v^2 \frac{h^3 m^3}{\pi^3} \sigma^2 e^{-hm(2c^2 + \frac{1}{2}V^2)} 4\pi 2\pi c^2 dc V^3 dV = \\ = 8h^3 m^3 v^2 \sigma^2 e^{-hm(2c^2 + \frac{1}{2}V^2)} c^2 dc V^3 dV, \end{aligned} \quad (19)$$

integrálva c -re 0 és ∞ közt:

$$8h^3 m^3 v^2 \sigma^2 \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^2 dc e^{-\frac{1}{2}hmV^2} V^3 dV. \quad (20)$$

Már előbb (25 lap, (63)) találtuk, hogy:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} y^2 dy = \frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{a^3}}, \quad (21)$$

ezért lesz:

$$\int_0^\infty e^{-2hmc^2} c^2 dc = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2h^3 m^3}}, \quad (22)$$

behelyettesítve és V -re integrálva 0 és ∞ közt a (20)-ból:

$$v^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{\pi h^3 m^3}{2}} \int_0^\infty e^{-1/2 h m V^2} V^3 dV. \quad (23)$$

Az integrál ily alakú:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} y^3 dy = -\frac{d}{da} \int_0^\infty e^{-ay^2} y dy. \quad (24)$$

Vezessük be új változónak:

$$\begin{aligned} ay^2 &= z, \\ y &= z^{1/2} a^{-1/2}, \\ dy &= \frac{1}{2a^{1/2}} z^{-1/2} dz. \end{aligned} \quad (25)$$

Helyettesítsünk be:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty e^{-ay^2} y dy &= \frac{1}{2a} \int_0^\infty e^{-z} z^{1/2} z^{-1/2} dz = \frac{1}{2a} \int_0^\infty e^{-z} dz = \\ &= \frac{1}{2a} [-e^{-z}]_0^\infty = \frac{1}{2a}, \end{aligned} \quad (26)$$

tehát:

$$\int_0^\infty e^{-ay^2} y^3 dy = -\frac{d}{da} \left(\frac{1}{2a} \right) = \frac{1}{2a^2}, \quad (27)$$

és

$$\int_0^\infty e^{-1/2 hm V^2} V^3 dV = \frac{1}{\frac{1}{2} h^2 m^2} = \frac{2}{h^2 m^2}; \quad (28)$$

és így az összes ütközések száma:

$$Z = \nu^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} = 2\nu^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (29)$$

Minden ütközésnél két molekula egy-egy szabad úthossza végződik, tehát a szabad úthosszak száma az idő és térfogategységben:

$$2\nu^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{hm}} = 4\nu^2 \sigma^2 \left(\frac{\pi kT}{m} \right)^{1/2}. \quad (30)$$

A térfogat és időegységben az összes molekulák által megtett utat megkapjuk, ha a c sebességű molekulák által megtett c utat e molekulák számával megszorozzuk és az összes sebességekre integrálunk:

$$\begin{aligned} &\nu \iiint \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} e^{-hmc^2} c du dv dw = \\ &= 4\pi \nu \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \int_0^\infty e^{-hmc^2} c^3 dc = \\ &= 4\pi \sqrt{\frac{h^3 m^3}{\pi^3}} \nu \frac{1}{2} \frac{1}{h^2 m^2} = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi h m}}. \end{aligned} \quad (31)$$

Az összes utat elosztva a szabad utak számával, kapjuk a közép szabad úthosszat:

$$\bar{\lambda} = \frac{2\nu}{\sqrt{\pi h m}} : 2\nu^2 \sigma^2 \sqrt{\frac{2\pi}{h m}} = \frac{1}{\sqrt{2}} \cdot \frac{1}{\pi \nu \sigma^2},$$

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2\pi \nu \sigma^2}}. \quad (32)$$

A középsebesség és közép szabad úthossz hányadosa egy molekula ütközéseinek számát adja az időegységben:

$$Z_1 = \frac{\bar{c}}{\bar{\lambda}} = \sqrt{2} \pi \nu \sigma^2 \bar{c}. \quad (33)$$

5. §. A szabad úthossz közvetlen kísérleti vizsgálata.

Hogy a szabad úthosszt közvetlenül észlelhető jelenségekkel kapcsolatba hozzassuk, gondoljunk egy N molekulából álló nyalábra, melyben a molekulák sebessége irány és nagyság szerint megegyezik. A molekulák ütközben más molekulákkal ütközve, irány és sebességváltozást szenvednek, tehát a nyaláb molekulái megfogyatkoznak. Egy dl hosszúságú pályadarabon eltérített molekulák száma legyen dN , ami nyilván arányos dl -el és N -el a következő egyenlet szerint:

$$\frac{dN}{N} = -\frac{dl}{\lambda}, \quad (1)$$

hol az $\frac{1}{\lambda}$ arányossági faktor függvénye a nyaláb molekulái sebességének, valamint a gáz állapotának az illető helyen. A negatív jel kifejezi, hogy a molekulák száma fogy az ütközések folyamán. Ha a λ független a helytől, akkor integrálás útján kapjuk:

$$N = N_0 e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad (2)$$

hol N_0 a molekulák száma $l=0$ helyen.

A λ az az úthossz, melynek befutása után a nyaláb molekuláinak száma az eredeti $\frac{1}{e}$ -szeresére csökken. λ -t definíció szerint a határozott sebességű molekulák szabad úthosszának nevezzük. Hogy ez a definíció lényegében ugyanaz, mint a megelőző 4. §-ban definiált szabad úthossz, azt a következőkép láthatjuk be:

Legyen z_1 az ütközések száma, melyeket egy c sebességű molekula az időegységben szenved középértékben. Az előbb tekintetbe vett nyaláb egy molekulája az l -től $l+dl$ -ig tartó útdara-

bot $\frac{dl}{c}$ idő alatt futja be, tehát ez idő alatt átlag $z_1 \frac{dl}{c}$ -szer ütköznek, ha az ütközés után nem válna ki a nyalábból. A nyaláb N számú molekulája ütközéseinek száma $Nz_1 \frac{dl}{c}$, tehát a nyaláb molekuláinak száma fogy dN -el, hol:

$$-dN = N \frac{dl}{z_1 c} = N \frac{dl}{\lambda}. \quad (3)$$

Másrészt: $\frac{c}{z_1} = \frac{\text{időegységben megtett út}}{\text{ütközések száma}} = \text{szabad úthossz.}$

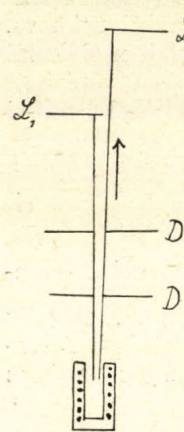
Tegyük fel, hogy a nyaláb különböző sebességű molekulákat tartalmaz oly elosztásban, mint ahogy gázmolekulák közt a sebesség eloszlik. Ekkor λ a közép szabad úthossz, c helyébe a középsebesség \bar{c} lép és gömbalakú molekulák esetében

$$z_1 = \sqrt{2} \pi n \sigma^2 \bar{c}.$$

Az (1) egyenlettel való definíciónak előnye azonban, hogy egyrészt közvetlenül a kísérletekhez kapcsolódik, másrészt nemcsak speciális alakú, hanem bármily molekulákra alkalmazható.

A szabad úthossz mérésére a molekulák számának arányát kell a nyaláb különböző keresztmetszetein meghatározni.

BORN és BORMANN¹ úgy jártak el, hogy egy kis edénykébe ezüstöt helyeztek el, ca. 1200°C-ra felmelegítették, midőn az ezüst elpárolgott és egy ezüst molekulákból álló nyaláb, úgynevezett atomsugár (az ezüst egyatomú!) áramlott ki egy tágabb, ritkított gázt tartalmazó edénybe. Az atomsugár oly ritkának veendő, hogy annak egyes molekulái összeütközésétől eltekinthes-



10. ábra.

sünk. A sugár párhuzamosságát alkalmasan elhelyezett diaphragmákkal (D) el lehetett érni. A nyaláb útjába különböző távolságokba helyezett üveglemezekken (L_1 és L_2) lecsapódott ezüst mennyiségéből meghatározható a molekulák arányszáma. Az ezüst tömegét a lemezen lecsapódó ezüstréteg vastagságából állapítják meg, amit ismét optikai interferometeres módszerekkel mérnek. A réteg vastagsága arányos a részek számával:

$$d = CN, \quad (4)$$

¹ BORN és BORMANN: Phys. Zeitschr. 21. p. 578 (1920).

két különböző l_1 és l_2 távolban:

$$d_1 = CN_1 = CN_0 e^{-\frac{l_1}{\lambda}}, \quad (5)$$

$$d_2 = CN_2 = CN_0 e^{-\frac{l_2}{\lambda}}. \quad (6)$$

Osztva az első egyenletet a másodikkal és logaritmust véve:

$$\lambda = \frac{l_2 - l_1}{\log d_1 - \log d_2}. \quad (7)$$

Míg BORN módszere neutrális atomok, illetőleg molekulák szabad úthosszának mérését teszi lehetővé, addig elektromosan töltött részek, nevezetesen elektronok szabad úthosszát már régebben LENÁRD¹ és utána mások is megmérték.

A mérés elve mindig ugyanaz, mint neutrális atomoknál: meghatározni a gázon áthaladó elektronnyaláb különböző távolságú keresztmetszetein amaz elektronok számát, melyek sebességváltozást és így ütközést nem szenvedtek. Az elektronok számát úgy állapítják meg, hogy az elektronokat fémllemezen felfogják és a lemez feltöltődését egy vele kapcsolt elektrométer segélyével meghatározzák.

FRANCK és HERTZ² úgy jártak el, hogy az³ i izzó drótból kiinduló elektronoknak meghatározott sebességet adtak azáltal, hogy a drót és h_1 drótháló közt bizonyos potenciálkülönbséget létesítettek. Az elektronok egy k lemezre estek, melynek töltését E elektrométer segélyével lemérték. k lemez előtt h_2 drótháló volt, állandó távolban k -től, melynek segélyével k és h_2 közt potenciálkülönbséget létesítettek, mely valamivel kisebb, mint az i és h_1 közti és oly irányú volt, hogy az elektronokat a k lemez elérésében akadályozza. Ez az elektromos tér visszatértette mindazokat az elektronokat, melyek sebessége kisebb, mint az eredeti elektronoké, tehát melyek ütközést szenvedtek. Így határozták meg az elektronok számát, melyek ütközést nem szenvedtek, különböző távolba helyezve a felfogó lemezt.

Újabban RAMSAUER⁴ végzett rendkívül gondos vizsgálatokat a szabad úthosszra vonatkozólag.

RAMSAUER diaphragmák segélyével keskeny elektronnyalábot állít elő, melyet az elektronok sebességére merőleges mágneses

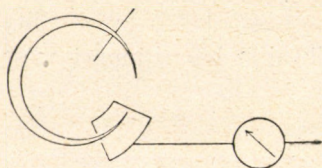
¹ LENARD: Ann. d. Phys. 12. p. 714. 1903.

² FRANCK és HERTZ: Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 15. p. 373. 1913.

³ Az elrendezés hasonló, mint a 8. ábrában.

⁴ RAMSAUER: Ann. d. Phys. 64. p. 513. (1921.) 66. p. 546. (1921.) 72. p. 345. (1923.) Phys. Zeitschr. 21. p. 576. (1920.) 22. p. 613. (1923.) Jahrb. f. Rad. u. Elektronik. 19. p. 343. 1923.

térbe helyez. Az elektronok köralakú pályát írnak le, melynek sugarát R -t, mágneses térerősség és az elektronok sebessége határozza meg. ($R = c \left(\frac{m}{e} \right) \frac{v}{H}$, hol c a fénysebesség, m az elek-



11. ábra.

tron tömege, e a töltése, H a mágneses tér intenzitása, lásd a Bevezetés (4.) egyenletét.)

Miután a nyaláb a gázban meghatározott utat futott be, egy diaphragmán át egy üres fémskatulyába felfogta és lemérte a töltést. Azokat az elektronokat, melyek ütközést és

így sebességváltozást szenvedtek, a mágneses tér eltérítette útjából és a diaphragma nyílásától.

Úgy a FRANCK és HERTZ-féle, de főképp nagy pontossággal a RAMSAUER-féle módszerrel a szabad úthossz különféle sebességű elektronokra megállapítható.

A szabad úthossznak a sebességtől való függésének vizsgálata nevezetes eredményekhez vezetett. Így azt találták, hogy lassú elektronok esetében, melyeket néhány Volt potenciálkülönbséggel gyorsítottak és melyekre egyedül vonatkoznak ezek a vizsgálatok, a szabad úthossz a sebesség függvénye. Nagyobb sebességeknél, melyek ca. 10 Volt potenciálkülönbségnek felelnek meg, a szabad úthossz nagyságrendje megfelel a gázelméleti értéknek. Ebből kiszámítva σ -t a 4. §.(32.) formulája segítségével, 10^{-8} cm. nagyságrendűnek kapjuk a molekula átmérőjét. Meg kell itt jegyeznünk, hogy a formulát molekulák és elektronok ütközésére alkalmazva, az annyiban módosul, hogy az elektronok átmérője a molekulákéhoz képest pontszerűnek tekintendő és másrészt a gázmolekulák mozgásától eltekintünk, mert azok sebessége szobahőmérsékleten 10^5 cm/sec. nagyságrendű és így kicsi a lassú elektronok sebességéhez képest is, mert egy Volt potenciálkülönbségnek kb. $6 \cdot 10^7$ cm/sec, azaz 600 km/sec sebesség felel meg. Az ütközéssel az elektronnyalábból kiváló elektronok számának viszonya az összes elektronokhoz, mialatt az elektronok dl utat tesznek meg, nem más, mint a molekulák keresztmetszeteinek hányadosa az üresen maradó keresztmetszethez :

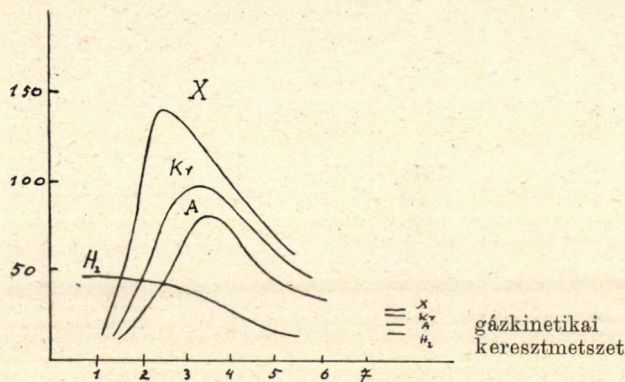
$$-\frac{dN}{N} = \frac{\nu \pi \left(\frac{\sigma}{2} \right)^2 \delta dl}{\delta} = \frac{dl}{\frac{4}{\pi \sigma^2 \nu}} = \frac{dl}{\lambda}, \quad (8)$$

hol ν a molekulák száma a térfogategységben, δ a nyaláb keresztmetszete,

$$\lambda = \frac{4}{\pi \sigma^2 \nu} \quad (9)$$

a szabad úthossz elektronok számára $4\sqrt{2}$ -ször nagyobb érték, mint σ átmérőjű, átlagos molekulasebességű molekulákra.

Nemes gázoknál, főképp argon és kryptonnál azt találta RAMSAUER, hogy míg 10 Voltnál nagyobb sebességnél (ca. 1800 km/sec) a molekulák számára a fenti formula segítségével számított keresztmetszet σ megfelelt a gázelméleti értékeknek, kisebb értékeknél σ növekszik, egy maximumot ér el, majd erősen csökken és ca. $\frac{1}{10}$ Voltnál alig mérhető, úgy hogy igen lassú elektronok látszólag akadály nélkül haladnak át a gázon. Amíg a szabad úthossz csökkenéséről fogyó sebességgel könnyen számot tudunk adni azáltal, hogy a molekuláktól az elek-



Az elektronok sebessége mérve $\sqrt{\text{Volt}}$ -al.

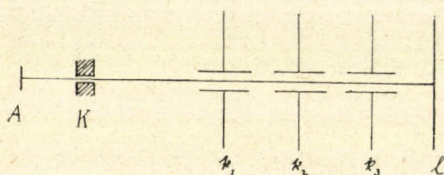
12. ábra.

tronokra ható távolbaható erőket tekintetbe vesszük, melyek kis sebességnél nagyobb eltérítést idéznek elő, addig a szabad úthossz feltűnő megnövekedésének értelmezése igen kis sebességnél kielégítően nem sikerült.¹ A mellékelt ábra az atomok effektív keresztmetszetét tünteti fel, mint a sebesség függvényét. Mindenesetre e meglepő jelenség is nyomatékosan utal arra, hogy az atomok és elektronok kölcsönhatásainak elemi törvényei nagy mértékben eltérnek azoktól a törvényektől, amelyeket eddig egyszerű analógiáktól vezettette, rájuk érvényeseknek tettünk fel. Eppen az elektronok és molekulák ütközésekor fellépő jelenség-

¹ F. HUND: Zeitschr. f. Phys. 13. p. 241. 1923. ZWICKY: Phys. Zeitschr. 24. p. 171. 1923. MINKOWSKI u. SPONER: Ergebnisse d. Naturwissenschaften. Band II.

gek azok, amelyek mélyebb betekintést engednek e törvényszerűségekbe. Ezek egy külön fejezet tárgyát fogják képezni, ezért e helyen nem foglalkozunk velük bővebben, hanem csak a szabad úthosszal összefüggő néhány jelenségre utalunk röviden.

A szabad úthossz közönséges légnyomásnál 10^{-4} cm. nagyságrendű. De mivel a gázok sűrűségével fordítva arányos, ritkított gázokban több centiméter, sőt erős ritkításnál, mint RÖNTGEN-csővekben több száz méter is lehet. Ily erős ritkításnál a molekulák, illetőleg elektronok ütközésétől eltekinthetünk, ilyenkor a pozitív és negatív töltéssel bíró sugarak: a cső és kathodsugarak egyenesvonalú pályában terjednek, ha pedig külső elektromos vagy mágneses erő hatásának vannak kitéve, a pálya alakja kiszámítható. Kisebbségi ritkításnál a GEISLER-féle csővekben ismeretes fényjelenségek lépnek fel, melyek mint a rétegek távola a rétegzett kisülésnél, szintén a szabad úthosszal állanak összefüggésben, de melyek részletes tárgyalásába nem bocsátkozhatunk.



A = anod, K = kathod,
 k_1, k_2, k_3 = kondenzátorok,
 l = fotografiai lemez.

13. ábra.

sugár kondenzátorok sora közt haladt át, melyek mindegyikének töltést adott. Az első kondenzátor elektromos tere az összes töltött részeket eltérítette a sugárból, midőn csakis neutrális atomok maradtak a sugárban. A második kondenzátor terébe érve, ezek egy része ismét töltéssel bírt, amiről azok eltéríthetősége tanuskodott. Nyilván a gáz molekuláival való ütközéskor veszíthet vagy kaphat a részecske töltést. WIEN a kondenzátorok távolának változtatásával meg is határozta az utat, melyen átlagban egy atom áttöltődik és feltéve, hogy minden ütközésnél egy áttöltődés is történik, a szabad úthosszat is meghatározta és megegyezőnek találta másféle mérési eljárásokkal.

Végre felemlítünk néhány tájékoztató adatot a molekulák λ szabad úthosszára és \bar{v} középsebességére, vonatkoztatva 0°C hőmérsékletre és légköri nyomásra:²

¹ W. WIEN: Kanalstrahlen. Leipzig. 1923. Phys. Zeitschr. 24. p. 415. 1923.

² ROTH und SCHEEL: Konstanten der Atomphysik.

anyag neve	kémiai jele	\bar{v} cm/sec	λ 10 ⁸ cm
hydrogen	H ₂	169,200	1123
helium	He	120,400	1798
argon	Ar	38,080	635
krypton	Kr	26,410	487
xenon	X	21,080	350
oxygen	O ₂	42,510	647
nitrogen	N ₂	45,430	599
sósav	HCl	39,820	433
higany	Hg	17,000	217
methan	CH ₄	60,060	493
vízgőz	H ₂ O	56,650	404
benzol	C ₆ H ₆	27,220	138
bróm	Br ₂	19,090	—

6. §. Valamely mennyiség átvitele a molekulák mozgása által.

A szabad úthossz fogalmának segítségével megállapíthatjuk valamely G mennyiségnek, melynek minden molekulán egy meghatározott értéke van, átvitelét a molekuláris mozgás által. G lehet a molekulákon definiált bármely mérhető mennyiség: tömeg, energia, töltés, sebesség, impulzus stb. Ha valamely $d\sigma$ felületelemen dt idő alatt a G -ből áthalad:

$$\mathfrak{G} d\sigma dt, \quad (1)$$

akkor \mathfrak{G} -t a G mennyiség transzportjának nevezik, ennyi halad át G -ből a időegységben a felületegységen.

Ekkor fennáll:

$$\mathfrak{G} d\sigma dt = \int dS \int dN G e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad (2)$$

hol dS egy térelem és l ennek távolsága a $d\sigma$ felületelemtől. dN a dS térfogatelemből kiinduló $d\sigma$ felé irányított v sebességgel bíró molekulák ama törtrésze, melyek a dt időelem előtt más sebességgel bírtak. $dN e^{-\frac{l}{\lambda}}$ ezek közül ama molekulák száma, melyek a dt időelemen a $d\sigma$ felületelemen átlépnek, $dN G e^{-\frac{l}{\lambda}}$ az ezek által transzportált G mennyiség. Ezek összege, képezve az összes sebességekre, illetőleg összes dN -re, valamint az összes térelemekre, megadja a teljes átvitelt.

dN -ben csak a dS térelemben a dt időelem alatt újonnan v sebességet felvevő molekulákat kell számba venni. Ugyanis, ha

az összes v sebességű molekulákat tekintetbe vennők, akkor egy molekula többször lépne fel az integrálban, mert egy molekula különböző térelemeken halad át. Mivel stacionárius esetekre szorítkozunk, azt a dt időelemet, mely alatt a molekula áthalad a felületelemen, attól a dt időelemtől, melyben a meghatározott sebességű molekula dS -ből kiindul és mely időelem az l távolság szerint különböző időkkel megelőzi a felületelemen való áthaladást, nem kell megkülönböztetnünk.

Kifejezéseink kiszámítására vegyük tekintetbe, hogy stacionárius állapotban ugyanannyi molekula lép egy meghatározott irányú és sebességű nyalábhoz dt idő alatt hozzá, mint amennyi ütközés által eltérítettik belőle. Tehát a nyalábba újonnan belépő molekulák száma egyenlő a kilépők számával, azokat negatív jellel véve:

$$dN = N \frac{dl}{\lambda}, \quad (3)$$

mivel a dt idő alatt megtett út dl :

$$dl = c dt \quad (4)$$

és így:

$$dN = N \frac{c dt}{\lambda}. \quad (5)$$

N amaz összes molekulák száma, melyek sebessége c és melyek $d\sigma$ felületelem felé vannak irányítva, tehát melyek sebességeinek komponensei u, v, w ugyanabban a $du dv dw = d\Omega$ elemi sebességi tartományban vannak.

Ama molekulák száma, melyek a dS térelemben és $d\Omega$ sebességi tartományban vannak, legyen:

$$N dS = F(x, y, z, u, v, w) d\Omega dS. \quad (6)$$

N értékét dN fenti kifejezésébe téve, kapjuk:

$$dN = F \frac{c dt}{\lambda} d\Omega \quad (7)$$

és

$$\oint d\sigma dt = \int dS \int \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} c d\Omega dt. \quad (8)$$

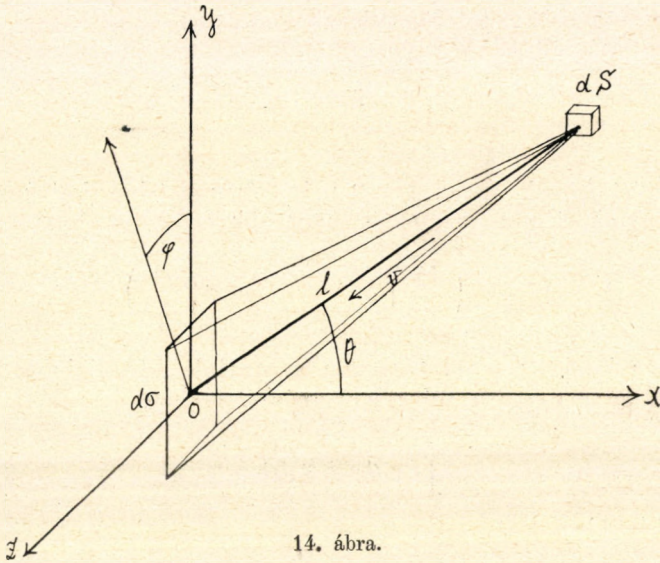
Az integráció itten minden dS térelemre kiterjesztendő, a sebesség a $d\Omega$ tartományai közül azonban csak azokra, melyeknél a sebesség $d\sigma$ felületelem felé mutat, azaz melyek sebessé-

gének iránya a $dS \rightarrow O$ irányú kúp nyílásán belül foglal helyet.
A kúp nyílása:

$$d\omega = - \frac{\cos \theta d\sigma}{l^2}. \quad (9)$$

A sebesség elemi tartománya:

$$d\Omega = c^2 dc d\omega = - c^2 dc \frac{\cos \theta d\sigma}{l^2}. \quad (10)$$



14. ábra.

Ezt beírva az egyenletbe és mindkét oldalon $d\sigma \cdot dt$ -t elhagyva kapjuk:

$$- \mathfrak{G} = \int dS \int \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} \frac{\cos \theta}{l^2} c^3 dc. \quad (11)$$

Az integráció elvégzésére vezessünk be térbeli polárkoordinátákat, még pedig l -t, $d\sigma$ és dS távolát, θ -t, l és a $d\sigma$ felületelem normálisa, itt az x tengely által képezett szöget, végre φ -t, az (xl) és $d\sigma$ síkja metszéspontjának a sík egy állandó egyenesével bezárt szögét. Ezekkel a térfogatelem lesz:

$$dS = l^2 \sin \theta dl d\theta d\varphi \quad (12)$$

és

$$- \mathfrak{G} = \int_0^\infty dl \int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\infty \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} c^3 dc. \quad (13)$$

Ha G és a molekulák térbeli és sebesség szerinti elosztását meghatározó F függvény meg van adva, az integrál kiszámítható. E kiszámításnál néhány egyszerűsítő feltevést fogunk tenni, melyek ugyan teljes szigorúsággal a valóságban nincsenek kielégítve, de így is jó közelítő eredményt adnak.

Így fel fogjuk tenni, hogy F, G, λ a térben csakis a $d\sigma$ felületelem normálisa, azaz az x tengely irányában változnak, még pedig lassan, tehát az l és θ -tól csak az $x = l \cos \theta$ kombinációban függenek, φ -tól függetlenek.

Az integrálban szereplő

$$Y = \frac{FG}{\lambda} e^{-\frac{l}{\lambda}} \quad (14)$$

kifejezést fejtsük ki az $x = 0$ hely környezetében hatványsorba és hagyjuk el a négyzetes és magasabb tagokat:

$$Y = Y_0 + x \left(\frac{dY}{dx} \right)_0 = Y_0 + l \cos \theta \left(\frac{dY}{dx} \right)_0. \quad (15)$$

Mivel a kifejezés φ -tól független, φ szerinti integráció 2π tényezőt ad. A θ szerinti integráció az első tagban:

$$\int_0^\pi \sin \theta \cos \theta d\theta = 0, \quad (16)$$

a másodikban:

$$\int_0^\pi \sin \theta \cos^2 \theta d\theta = \frac{2}{3}, \quad (17)$$

tényezőt szolgáltat, úgy hogy lesz:

$$- \mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \int_0^\pi l dl \left(\frac{dY}{dx} \right)_0 c^3 dc. \quad (18)$$

Az l szerinti integráció elvégzésére írjuk:

$$Y = Z e^{-\frac{l}{\lambda}}, \quad Z = \frac{FG}{\lambda}. \quad (20)$$

Ezt tekintetbe véve lesz:

$$\left(\frac{dY}{dx} \right)_0 = \left(\frac{dZ}{dx} \right)_0 e^{-\frac{l}{\lambda_0}} + Z_0 \frac{l}{\lambda_0^2} \left(\frac{d\lambda}{dx} \right)_0 e^{-\frac{l}{\lambda_0}}. \quad (21)$$

Integrálva l szerint:

$$\begin{aligned} \int_0^\infty l dl \left(\frac{dY}{dx} \right)_0 &= \left(\frac{dZ}{dx} \right)_0 \int_0^\infty dl l e^{-\frac{l}{\lambda_0}} + \frac{Z_0}{\lambda_0^2} \left(\frac{d\lambda}{dx} \right)_0 \int_0^\infty dl l^2 e^{-\frac{l}{\lambda_0}} = \\ &= \left(\frac{dZ}{dx} \right)_0 \lambda_0^2 + 2Z_0 \lambda_0 \left(\frac{d\lambda}{dx} \right)_0 = \left(\frac{d(Z\lambda^2)}{dx} \right)_0 = \left(\frac{d(FG\lambda)}{dx} \right)_0, \end{aligned} \quad (22)$$

behelyettesítve \mathfrak{G} kifejezésébe, kapjuk végre:

$$-\mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \int_0^\infty \left(\frac{d(FG\lambda)}{dx} \right)_0 c^3 dc. \quad (23)$$

Ha G független a sebességtől:

$$-\mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{dG}{dx} \right)_0 \int_0^\infty (F\lambda)_0 c^3 dc + \frac{4\pi}{3} G_0 \int_0^\infty \left(\frac{d(F\lambda)}{dx} \right)_0 c^3 dc. \quad (24)$$

Ez egyenlet alapfeltétele ki van elégítve, ha például $G = m$, a molekula tömege, mikor \mathfrak{G} a felületegységen az időegységben áthaladó anyagmennyiséget jelenti.

A hővezetésnél, hol a G az eleven erő, és a belső súrlódásnál, hol G az impulzus, a fenti feltétel nincs kielégítve. Ezekben az esetekben úgy szerzünk közelítő tájékozódást a jelenségekről, hogy G helyébe ennek az összes sebességekre képezett középértékét tesszük, ami már független a sebességtől és így alkalmazzuk utolsó egyenletünket.

Mivel a legutóbb felemlített problémáknál nincs anyagátvitel, G helyébe m -et a molekula tömegét téve $\mathfrak{G} = 0$, lesz:

$$0 = \frac{4\pi}{3} m \int_0^\infty \left(\frac{d(F\lambda)}{dx} \right)_0 c^3 dc, \quad (25)$$

tehát állandó G esetében a második integrál a (24) egyenletben eltűnik és marad:

$$-\mathfrak{G} = \frac{4\pi}{3} \left(\frac{dG}{dx} \right)_0 \int_0^\infty (F\lambda)_0 c^3 dc. \quad (26)$$

A jobboldalnak egyszerű értelmet tulajdoníthatunk, ha λc -nek középértékét az összes sebességekre képezzük:

$$\overline{c\lambda} = \frac{\int c\lambda F d\Omega}{\int F d\Omega}. \quad (27)$$

A nevező a molekulák száma a térfogategységben, ν . Tehát:

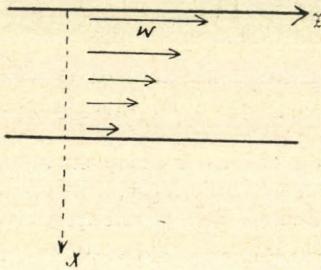
$$\nu \overline{c\lambda} = \int c \lambda F d\Omega = \int \int c \lambda F c^2 dc d\omega = 4\pi \int_0^\infty \lambda F c^3 dc. \quad (28)$$

Ennek tekintetbevételével lesz:

$$-\mathfrak{G} = \frac{\nu}{3} \overline{c\lambda} \frac{dG}{dx}. \quad (29)$$

Ez egyenlet segítségével tárgyalhatjuk a hővezetés és belső surlódás jelenségeit.

A belső surlódás jelensége a következőkép nyilvánulhat meg. Gondoljunk egy szilárd síkot, melynek normálisa az x tengely. E sík önmagával párhuzamosan, mondjuk az z tengely irányában állandóan w sebességgel mozogjon. A sík felülettel érintkező gáz-



15. ábra.

molekulák felveszik a w sebességet és minden molekula mw járulékos impulzust kap a z tengely irányában. Ez a $G = mw$ impulzus a molekuláris mozgás folytán áterjed a gázra, még pedig mérések szerint:

$$\mathfrak{G} = -\eta \frac{dw}{dx}, \quad (30)$$

hol η a belső surlódás együtthatója. A felületegységen, mely párhuzamos a mozgó síkkal, az időegységben áthaladó impulzus ará-

nyos a járulékos sebesség gradiensevel. Az áthaladó impulzus kimutatható, ha az első síkkal párhuzamosan egy másik síkfelületű szilárd testet helyezünk el, mely az első mozgása folytán mozgásba fog jönni. A kísérleti kivitelre sík lapok nem alkalmasak, hanem henger- vagy gömbfelületek. Így többek közt ZEMPLÉN GYÖZÖ¹ a gázok belső surlódásának mérésére úgy járt el, hogy egy üres gömbhéjban egy gömböt rugalmas fonálon, vele koncentrikusan függesztett fel. A külső gömbhéjat egyenletes forgásba hozta és megmérte a rugalmas fonál segítségével a belső gömbre átvitt forgató momentumot.

G helyébe mw -t írva, a (29) egyenlet szerint lesz:

$$-\mathfrak{G} = \frac{\nu m}{3} \overline{\lambda c} \frac{dw}{dx}, \quad (31)$$

¹ ZEMPLÉN GYÖZÖ: M. tud. Akad. Math. és természettud. Értesítő. 27. 1909. évf. 29. 1911. évf. Ann. d. Phys. 28. p. 689. 1909. 38. p. 71. 1912.

összehasonlítva a (30) egyenlettel a belső surlódás együtthatója számára kapjuk:

$$\eta = \frac{\nu m}{3} \overline{\lambda c}. \quad (32)$$

A hővezetés esetében G egy molekula középenergiája: Egyatomú gázoknál:

$$G = \frac{3}{2} kT, \quad (33)$$

többatomúaknál, ha q a molekula szabadsági fokainak száma:

$$G = q \cdot \frac{1}{2} kT. \quad (34)$$

A hővezetés tapasztalati törvénye szerint a felületegységen az időegységben áthaladó hőmennyiség arányos a temperaturának a felület normálisa irányába eső gradiensevel.

Esetünkben:

$$\mathcal{G} = -x \frac{dT}{dx}, \quad (35)$$

hol x a hővezetés együtthatója. \mathcal{G} kifejezésébe G értékét (34)-ből (29)-be betéve és az így nyert egyenletet (35)-el összehasonlítva kapjuk x számára:

$$x = \frac{\nu}{3} \frac{q}{2} k \overline{\lambda c}. \quad (36)$$

A hővezetés és belső surlódás együtthatóinak hányadosa:

$$\frac{x}{\eta} = \frac{q}{2} \frac{k}{m} = \frac{q}{2} \frac{R}{Nm} = \frac{q}{2} \frac{R}{\mu} = c_v, \quad (37)$$

mivel $k = \frac{R}{N}$, hol R az univerzális gázállandó, N az Avogadro-féle szám, $Nm = \mu$ a molekulasúly, c_v a fajhő állandó térfogaton.

A hányadosból $\overline{\lambda c}$ kiesett, feltéve, hogy ez a középérték és az F függvény, mely a sebességeloszlást és így a középértéket meghatározza, a belső surlódás és hővezetés esetében ugyanaz. Ez a feltevés is csak megközelítően igaz, de a x és η közti arányság, mely közepes hőmérsékleten nem függ a temperaturától, mivel c_v sem függ attól, jó megegyezésben van a tapasztalattal, még oly nagy ritkítás esetében is, midőn a szabad úthossz nagyságrendje az edény méreteivel megegyezik.

Ha számításainkat nagyobb pontossággal végezzük, (37) egyenlet helyett:

$$\frac{x}{\eta} = \frac{5}{2} c_v \quad (38)$$

egyenletet kapunk.¹ Az $\frac{5}{2}$ faktort EUCKEN egyatomú² gázokra nagy pontossággal igazolta.

Még további közelítőleg helyes feltevésekkel további, a tapasztalattal elég jó megegyezésben levő következtetésekhez juthatunk. Így, ha $\bar{\lambda}\bar{c}$ helyébe λ és c középértékeinek szorzatát tesszük, ami szintén csak megközelítőleg helyes:

$$\bar{\lambda}c \sim \bar{\lambda}\bar{c} \quad (39)$$

és $\bar{\lambda}$ helyébe a rugalmas gömbalakú molekulákra talált kifejezést tesszük:

$$\bar{\lambda} = \frac{1}{\sqrt{2} \cdot \pi \nu \sigma^2}, \quad (40)$$

akkor az η és κ számára kapjuk:

$$\eta = \frac{m\bar{c}}{3\sqrt{2}\pi\sigma^2}, \quad (41)$$

$$\kappa = \frac{\nu}{3} \frac{q}{2} k \bar{\lambda} \bar{c} = \frac{q k \bar{c}}{6\sqrt{2}\pi\sigma^2}. \quad (42)$$

E kifejezésekből látszólag paradox következtetést vonhatunk le: a belső sűrűlódás és hővezetés független a gáz sűrűségétől, mert a kifejezések a ν -t nem tartalmazzák. A kísérletek igen jól igazolták ezt a látszólag meglepő következtetést atmoszféri nyomástól egész $\frac{1}{1000}$ atm. nyomásig terjedő közben.

Igen alacsony nyomásnál eltérést találtak úgy a belső sűrűlódás, mint a hővezetés esetében. Felteszik, hogy ebben az esetben a gáz molekulái nem tapadnak a szilárd testhez és így a gáz és a szilárd test határfelületén a sebességnek véges ugrása van.

Hasonlóan, amint főképp KNUDSEN³ vizsgálataiból tudjuk, a szilárd test és gáz határfelületén a hőmérsékletnek is véges ugrása lép fel.

Ami az együttthatóknak a temperaturától való függését illeti, úgy a fenti kifejezések szerint η és κ \bar{c} -vel, azaz \sqrt{T} -vel vannak arányosak. Ugyanis a temperatura kinetikai definíciója szerint $\frac{1}{2} m \bar{c}^2 = \frac{3}{2} k T$ és ismét \bar{c}^2 helyébe \bar{c} -t téve kapjuk, hogy \bar{c} arányos \sqrt{T} -vel. Ezt a következtetést a tapasztalat nem iga-

¹ Lásd: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität 1914. Vortrag von SOMMERFELD p. 158.

² A EUCKEN: Phys. Zeitschr. 14. p. 324. 1914.

³ KNUDSEN: Ann. d. Phys. 31. p. 205. 1910. 47. p. 697. 1915. 48. p. 1113. 1915. 50. p. 472. 1916.

olja, legfeljebb annyiban, hogy a belső surlódás gázokban a temperaturával növekszik, míg cseppfolyós anyagokban csökken. Általában inkább azon csodálkozhatunk, hogy durva közelítéseink ennyire képesek a jelenségek jellemző sajátságairól számot adni.

A számítások szigorúbb kivitele nagy nehézségekbe ütközik, főképp a sebességeloszlás módosulása különböző esetekben, mint a belső surlódás és hővezetés esetében. A sebességeloszlás számára ily alakú kifejezéseket vesznek fel:

$$f = A e^{-km} ((u-u_0)^2 + (v-v_0)^2 + (w-w_0)^2) \{1 + \mathfrak{P}(u-u_0, v-v_0, w-w_0)\}, \quad (43)$$

hol a \mathfrak{P} hatványsor a MAXWELL-féle eloszlástól való eltérést méri. CHAPMAN¹ \mathfrak{P} -ben harmadfokú tagok tekintetbevételével

igazolja a $\frac{5}{2}$ faktort a $\frac{z}{\eta} = \frac{5}{2} c_v$ egyenletben, igen általános fel-

tevések mellett, ugyanis az erőkről, melyek a molekulák közt hatnak, egyedül sphaerikus szimmetriát tételez fel, különben pedig az erőtvénnyt függőben hagyja. Azonban az ő vizsgálatai nem vezettek a kérdések tisztázásához, épügy, mint BOLZA, BORN és KÁRMÁN² kísérlete sem, kik a szigorúbb HILBERT-féle elmélet alapján tárgyalják a hővezetést, de nem jutottak el a konkrét együtthatók kiszámításáig.

7. §. Az elektromosság vezetése gázokban.

Azok a jelenségek, melyek előállnak, ha elektromos áram gázokon halad át, a fizika egyik legérdekesebb és legváltozatosabb fejezetének anyagát képezik. Ide tartoznak azok a jelenségek, melyek előállnak, ha gázokat RÖNTGEN-sugarak, ultraviola fény vagy valamely korpuszkuális sugárzás, mint az α - és β -sugarak, hatásának teszünk ki, mikor azok az elektromosság vezetésére képessé válnak. Ugyancsak ide tartoznak a kisülések változatos jelenségei: a szikra-kisülés, a ritkított gázokban végbemenő kisülések, az elektromos áram áthaladása izzó gázokon, valamint az ívfény jelensége.

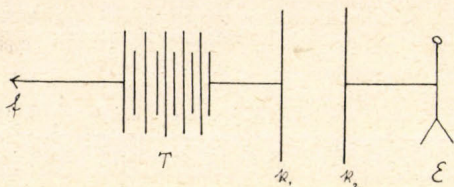
Nem lehet feladatunk e helyen ez oly gazdag jelenség-csoportról részletes áttekintést nyújtani, e célt külön terjedelmes kézikönyvek szolgálhatják csupán.³ Oly értelemben vett

¹ S. CHAPMAN: Phil. Transaction. 211, p. 435. 1912.

² BOLZA, BORN u. v. KÁRMÁN: Göttinger Nachr. 1913.

³ A rendkívül gazdag irodalomból csak a következő műveket említtem, melyek a további irodalomról tájékoztatnak: J. J. THOMSON: Conduction of Electricity through Gases. 1906. TOWNSEND: Electricity in Gases. Oxford 1915. E. MARK: Handbuch der Radiologie. GRAETZ: Handbuch der Elektrizität und Magnetismus. Bd. III. 3. 1920.

szisztematikus tárgyalás, mint például a kinetikus gázelméletben szokásos, már azért sem lehetséges, mert bár a jelenségek jellemző sajátosságai a kinetikus elmélet alapján igen jól értelmezhetők, sőt ez értelmezések a kinetikus elmélet legerősebb támaszait

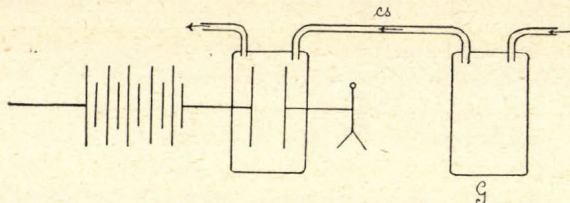


16. ábra.

kinetikus elmélet itt követett módszereiről jó fogalmat nyújthatnak. Ezek azok a jelenségek, melyek előállnak, ha egy gázt külső hatások segítségével vezető állapotba hozunk.

Állítsunk fel egymással szemben két sík fémlapot, k_1 és k_2 -t, az egyiket kössük össze egy elektrométerrel (E), a másikat egy magasabb feszültségű telep (T) egyik sarkával, míg a másik sarkát a földre vezetjük (f) le. (16. ábra.)

Ha most a két fémlap által képezett kondenzátor levegőjét RÖNTGEN-sugaraknak, ultraviola fénynek vagy korpuszkuláris sugár-



17. ábra.

zások hatásának tesszük ki, az elektrométer töltést fog felvenni, mert a telep sarkával összekötött lemezzől töltés megy át a vezetővé tett gázon a másik lemezre. A vezetőképeséggel bíró gáz természetéről felvilágosítást kapunk, ha kísérletünket úgy módosítjuk, hogy a gázt egy külön edényben (G) tesszük ki az azt vezetővé tevő hatásnak, honnan egy csövön (cs) át juttatjuk el a kondenzátorhoz, mint azt a mellékelt 17. ábra mutatja.

Azt tapasztaljuk, hogy a gáz elveszti vezető képességét, ha vízen bugyborékoltatjuk át, avagy ha vattadugason halad át. Ez azt mutatja, hogy kis részek azok, amik a gázt vezetővé teszik és melyeket a vattacsomó útköszörvényében feltartóztat. De elveszíti vezetőképeséget akkor is, ha oly két fémlap közt halad át, melyek

között erős elektromos teret létesítettünk. Ez a kísérlet mutatja, hogy a részek, melyek a gáz vezetőképességét előidézik, töltéssel bírnak. Végre az a tapasztalat, hogy a gáz össztöltése zérus, ha külön töltéseket nem vezettünk be, mutatja, hogy a pozitív és negatív töltések egyenlő nagyok. A kis töltött részeket ionoknak, azt a folyamatot, mely ionok képződésére vezet, ionizációnak nevezik.

Az ionok természetéről további felvilágosítást nyújtanak WILSON nevezetes kísérletei. WILSON vízgőzzel telített levegőt adiabatikus expanzióknak vetett alá, ami általa a levegő hirtelen lehűlt és a vízgőz a túltelítettség állapotába jutott. Ha a gázban ionok voltak, a vízgőz egy része cseppek alakjában lecsapódott és így köd képződött, melyben minden csepp töltéssel bírt. Azt is tapasztalta WILSON, hogy kisebb expanzióknál, a térfogat 1:25-szörösétől 1:30-szorosaig, csupán a negatív ionok körül képződnek cseppek, nagyobb expanzióknál úgy a negatív, mint a pozitív ionok cseppek képződésére adnak alkalmat.

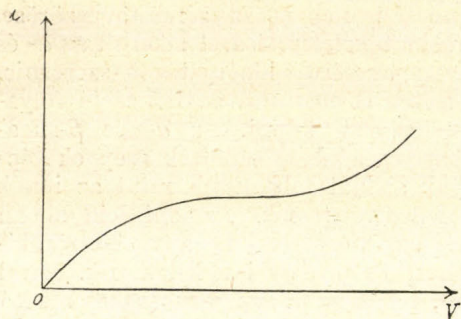
Alkalmas módszerekkel, amelyekről a *Bevezetés*-ben volt szó, sikerült az egyes cseppek töltését meghatározni és amint ismeretes, ez mindig az elemi töltésnek egész számú többszöröse.

WILSON kísérletének további tökéletesítésével sikerült az α - és β -sugarak korpuszkuális természetéről bizonyítékot szereznie, amint ezt a *Bevezetés*-ben láttuk és egyúttal az ionizáció folyamatáról is fontos felvilágosításokat kapni. Az α - és β -sugarak pályájuk mentén ionokat képeznek, körülöttük cseppek képződnek, melyek úgy a pályák alakját feltűntetik, mint az ionok számának meghatározását lehetővé teszik. Az ionizáció abban áll, hogy a neutralis atomból egy vagy több negatív elektron kiválik és így negatív elektron és pozitív ion keletkezik. Mivel úgy töltött részek közelében, tehát az α - és β -sugarakat alkotó részek közvetlen környezetében, mint fény- és RÖNTGEN-sugarakban, erős elektromos erők vannak jelen és ilyen erők a pozitív és negatív töltésekre éppen ellenkező irányú erőt gyakorolnak, qualitative érthető az ionizáló hatás. Ha azonban az ionok számáról, azok függéséről például az α -részek sebességétől, részletesen számot akarunk adni, akkor olyan nehézségek merülnek fel, melyeket csak részben sikerült és pedig a quantumelmélet segítségével leküzdeni.¹

Ha a kondenzátorban elektromos teret létesítünk, a pozitív ionok a tér irányában a negatív lemez felé vándorolnak, abba beleütköznek és egy negatív töltést felvéve, neutrális atommá alakulnak vissza. A negatív elektronok ellenkező irányban a pozitív lemez felé vándorolnak és annak adnak negatív töltést.

¹ Lásd erre vonatkozó összefoglaló ismertetést MARX: Handbuch der Radiologie. VI. kötet. LAUE cikke.

Ha az áram intenzitását, mint a kondenzátor lemezei közt fennálló potenciálkülönbség függvényét vizsgáljuk, a többi körülmények, mint pl. az ionizáció, állandóan tartásával, akkor azt találjuk, hogy csak kis potenciálkülönbségnél arányos az áramintenzitás a potenciálkülönbséggel; annak nagyobb értékeinél az áramintenzitás lassabban növekszik, sőt egy bizonyos határértéket ér el, melyen túl nem növekszik, ha a potenciálkülönbséget tovább növeljük is. Ez az úgynevezett telítési áram úgy értelmezhető, hogy ha a kondenzátorban levő tér oly erős, hogy az időegységben keletkező minden iont ugyanabban az időegységben a lemezeire hajt, a térerősség, illetőleg potenciálkülönbség további növelése nem fokozhatja az áram intenzitását. Ha a potenciálkülönbséget erősen növeljük, végre önálló, külső ionizáló hatástól független kisülés, szikra vagy más alakban jön létre az áramintenzitás erős fokozásával. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy az erős terek hatása alatt az ionok oly nagy sebességet vesznek fel, hogy ütközés által maguk képesek a neutrális molekulákat ionizálni, mint azt a kathód- és cső-sugaraknál, valamint α - és β -sugaraknál tapasztaljuk.



18. ábra.

A mellékelt 18. ábra grafikusán tünteti fel az áramintenzitás és potenciálkülönbség összefüggését, az úgynevezett karakterisztikát.

Egy vezető gáz lényegesen másképp viselkedik, mint egy fémes vezetődarab. Egy fémes vezetődarabnál az áramintenzitás az OHM féle törvénynek megfelelően arányos

a potenciálkülönbséggel, a karakterisztika egyenes. Egy gáz ellenben csak kis potenciálkülönbségnél követi az OHM-féle törvényt. Máskülönben is lényegesen másképp viselkedik a gáz, mint egy fémes vezető. Így a telítési áram intenzitása növekszik, egyenletes térbeli ionizáció esetében, ha a kondenzátor lemezeit széthúzzuk, mert a keletkező ionok száma növekszik.

Mielőtt az áramlás quantitativ elméletének felállításához hozzáfoghatnánk, az ionok néhány elemi sajátosságával kell megismerkednünk, melyek azok viselkedését meghatározzák. Az ionok viselkedését az áramlás szempontjából három állandó határozza meg: az egyik meghatározza az ion sebességét megadott elektromos térben, ez a mozgékonyság állandója, egy második az időegységben eltűnő ionok számát a pozitív és negatív ionok egye-

sülése folytán, ez a rekombináció állandója, egy harmadik az ion sebességet, ha az ionok koncentrációja megadott gradienssel bír, ez a diffúzió állandója. A következőkben e három jelenséggel és állandóval külön kell foglalkoznunk.

1. Az ionok mozgékonyága.

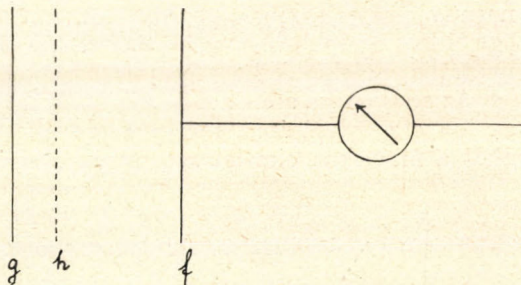
Az elektromos térintenzitás folytán az e töltésű ionra $e\mathfrak{E}$ erő hat és az ion az erő irányában el fog mozdulni. A tapasztalat szerint az ion az erő hatása alatt állandó sebességgel fog mozogni épúgy, mint egy gömb erős surlódás esetében. A sebesség arányos a térintenzitással:

$$u = k\mathfrak{E}, \quad (1)$$

hol k -t a mozgékonyság állandójának ¹ nevezzük és negatív ionoknál 1-es, pozitívoknál 2-es index-szel fogjuk ellátni.

A mozgékonyság állandójának meghatározása úgy történik, hogy az ionok sebességét, illetőleg elmozdulását meghatározott időben ismert elektromos tér hatása alatt megmérjük. Nem lehet itt célunk a mérésre szolgáló módszereket részletesen ismertetni. Csak a FRANCK és POHL által alkalmazott igen pontos mérésre alkalmas és egyszerű eljárás ismertetésére szorítkozunk.

Az eszköz főrésze egy kondenzátor, melynek egyik lapjához (f) elektrométert kapcsolunk, a másik pedig sűrű drótháló (h). Az ionokat az ionizáció valamely szokásos módjával egy segédkondenzátorban



19. ábra.

állítjuk elő, melyet a h drótháló és g lemez képeznek és melyben gyenge elektromos teret létesítünk, amivel az egyik előjelű ionokat a nagy kondenzátorba hajtjuk úgy, hogy azok a háló likain át elhanyagolható kis sebességgel jutnak abba be.

f és h közt oly teret létesítünk egy ideig, mely az ionokat f felé hajtja, azután a tér irányát megfordítjuk. A mozgékony-ságot abból a minimális p időből határozzuk meg, ameddig az f felé irányuló teret fenntartani szükséges, hogy az f lemez egyáltalában töltést kapjon.

¹ A mozgékonyság állandója k nem tévesztendő össze a szintén k -val jelölt, a sebességelosztás formulájában is szereplő univerzális állandóval!

Az ionok mozgását a következő egyenlet határozza meg:

$$\frac{dx}{dt} = k \mathfrak{E}(t), \quad (2)$$

amiből a megtett út, ha az ion f -ig ér:

$$x = l = k \int_0^t \mathfrak{E}(t) dt. \quad (3)$$

Ha a térintenzitás állandó nagyságú és irányát p hosszúságú időközönként alternálva megfordítjuk, V pedig a potenciálkülönbség, akkor:

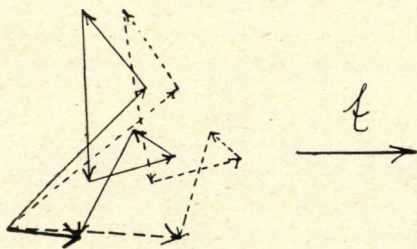
$$\mathfrak{E} = \frac{V}{l}, \quad \int_0^p \frac{V}{l} dt = \frac{pV}{l};$$

ezért a mozgékonyság állandója:

$$k = \frac{l^2}{pV}. \quad (4)$$

A mérések eredményei szerint a pozitív és negatív ionok mozgékonyága igen eltérő. Főképp az úgynevezett nemes gázoknál, mint helium, argon stb. a negatív ion mozgékonyága a pozitívna körülbelül 500-szorosa. Ezt úgy értelmezik, hogy itt a negatív ion maga a negatív elektron, míg a pozitív ion a nagyobb tömegű atom maga egy, illetőleg több elektron híjával. A többi gázokban az ionok neutrális molekulák hozzácsatolásával képezett komplexumok.

Az a sebesség, amit a mozgékonyság mérésénél meghatározunk, az ion elmozdulásának mérésén alapul, egy oly idő alatt, mely alatt a kinetikus elmélet szerint igen sok összeütközést szenvedett. Ez tehát lényegesen különbözik attól a sebességtől,



20. ábra.

különbözik attól a sebességtől, amivel az ion egy pillanatban bír. Az ion általában úgy mozog, mint egy molekula: közel egyenesvonalú pályában, amíg más molekulához vagy ionhoz nem jut közel; amint közel jut, sebessége nagyság- és irányváltozást szenved és így egy zeg-zugos pályát ír le. Ha

külső erő nincs jelen, akkor az elmozdulás, amit egy bizonyos idő múltán elér, igen kicsiny. Ha térintenzitás van jelen, akkor két ütközés közti időben szabadon esik a tér irányában úgy, hogy végeredményben a tér iránya mentén elmozdul. Határozzuk meg ez átlagos elmozdulás sebességét. E célból vegyünk tekintetbe egy elektront, mely az $x = 0$ helyről indul ki

és melyre az \mathcal{E} térintenzitás a negatív x tengely irányában hat úgy, hogy a negatív e töltésű elektronra a pozitív x tengely irányában $e\mathcal{E}$ erő hat. Tegyük fel, hogy mialatt az elektron az átlagos szabad úthosszat befutja, sebessége, v , valamint energiája, E , csak kissé változik, ami teljesítve is van, ha a térintenzitás bizonyos határokon alul marad.

A szabad úthossz definíciója szerint N elektron közül $Ne^{-\frac{x}{\lambda}}$ azok száma, melyek x távolság befutása után még nem ütköztek. Azok számát, melyek x és $x+dx$ közt ütköznek, differenciálás által megkapjuk, ezek száma: $N \frac{dx}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}}$. Egyszersmind $\nu \frac{dx}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}}$ a ν számú szabad út közül azok száma, melyek nagysága x és $x+dx$ közt van. Ha egy elektron átlagos sebessége v , akkor az időegységben $\frac{v}{\lambda}$ a szabad utak száma és ezek közül a fentiek szerint $\frac{v}{\lambda} \frac{dx}{\lambda} e^{-\frac{x}{\lambda}}$ azok száma, melyek úthossza x és $x+dx$ közt van. Mivel egy x hosszúságú út tartama, azaz a befutására szükséges idő τ , hol τ a $v\tau = x$ egyenletből határozható meg, a τ és $\tau + d\tau$ közti tartamú szabad utak száma:

$$\frac{v}{\lambda} \frac{v d\tau}{\lambda} e^{-\frac{v\tau}{\lambda}} = \frac{v^2}{\lambda^2} e^{-\frac{v\tau}{\lambda}} d\tau. \quad (5)$$

Egy τ tartamú szabad út alatt az elektron elmozdulása az elektromos tér irányában $\frac{1}{2}\gamma\tau^2$, hol a γ gyorsulás az elektron

$$m\gamma = e\mathcal{E} \quad (6)$$

mozgásegyenlete szerint: $\gamma = \frac{e\mathcal{E}}{m}$.

Ha az egy elektron által az időegységben megtett szabad utak alatt az elektromos tér irányában végzett elmozdulásokat összegezzük, megkapjuk az időegységben a tér irányában megtett utat, azaz az elektron átlagos vándorlási sebességét:

$$\frac{dx}{dt} = \int_0^{\infty} \frac{\gamma}{2} \tau^2 \frac{v^2}{\lambda^2} e^{-\frac{v\tau}{\lambda}} d\tau, \quad (7)$$

hol a felső határnak végtelent vettünk az integrál kiszámításának megkönnyítésére, ami közelítésben megengedhető, mert τ nagyobb értékeinél az integrandus gyorsan zérus felé tart.

Abban az esetben, ha az elektron átlagos valódi sebessége v nem változik az időegységben jelentékenyen, akkor v -t állandónak tekinthetjük és az integrál számára kapjuk:

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\gamma\lambda}{v} = \frac{e\lambda}{mv} \mathfrak{E} = \mathfrak{E}k, \quad (8)$$

hol a mozgékonyság állandója:

$$k = \frac{e\lambda}{mv}. \quad (9)$$

A mozgékonyság kifejezésében első pillanatra meglepő, hogy a mozgékonyság fordítva arányos az elektron sebességével. Ez azonban megérthető, ha tekintetbe vesszük, hogy ha például a sebességet megkettőzzük, a szabad utak száma szintén megkétszereződik, de az egyes utak tartama félakkora, a tér irányában megtett elmozdulások negyedakkorák lesznek, tehát az összes elmozdulás csak félakkora, mint az eredeti sebességnél. Határozzuk meg egy elektron kinetikai energiáját, ha zérus sebességgel $x = 0$ -ból kiindulva x utat tett meg az elektromos tér irányában. Felteszszük, hogy az egyes ütközések alkalmával energiájának csak kis részét veszíti el, ami arányos az eredeti E energiával, tehát az elvesztett energia αE ; dx út átfutásánál az elektron energiája növekedése:

$$\mathfrak{E} \alpha dx = m\gamma dx. \quad (10)$$

Az ütközések száma dt idő alatt $\frac{v}{\lambda} dt$, az elektron tehát $\alpha E \frac{v}{\lambda} dt$ energiát veszít és az összes energiaváltozás:

$$dE = m\gamma dx - \frac{v}{\lambda} \alpha E dt. \quad (11)$$

A (8) egyenletből:

$$dt = \frac{v}{\gamma\lambda} dx, \quad (12)$$

dt értékét behelyettesítve:

$$dE = m\gamma dx - \frac{v^2}{\lambda^2} \frac{\alpha E}{\gamma} dx. \quad (13)$$

Fejezzük ki v -t E -vel az $E = \frac{1}{2}mv^2$ összefüggés segélyével:

$$dE = \left(m\gamma - \frac{2\alpha E^2}{\lambda^2 m\gamma} \right) dx. \quad (14)$$

Mivel találtuk, hogy $m\gamma = e\mathfrak{E}$, ez továbbá lesz:

$$dE = e\mathfrak{E} \left(1 - \frac{2\alpha E^2}{\lambda^2 e^2 \mathfrak{E}^2} \right) dx. \quad (15)$$

Integrálva 0-tól x -ig és tekintetbe véve, hogy feltevésünk szerint az elektronok $x = 0$ helyről zérus sebességgel indultak ki és így ott E is zérus:

$$x = \frac{\lambda}{2\sqrt{2x}} \cdot \log \frac{\lambda e\mathfrak{E} + \sqrt{2x} \cdot E}{\lambda e\mathfrak{E} - \sqrt{2x} \cdot E}, \quad (16)$$

$$E = \frac{\lambda e\mathfrak{E}}{\sqrt{2x}} \cdot \frac{e^{\frac{2\sqrt{2x}}{\lambda} x} - 1}{e^{\frac{2\sqrt{2x}}{\lambda} x} + 1}. \quad (17)$$

E formula kísérleti ellenőrzésére úgy járhatunk¹ el, hogy meghatározzuk az elektronok energiáját, miután azok \mathfrak{E} elektromos térben x utat tettek meg. Az elektronok először a elektrod és x drótháló közt felveszik a (17) formula által meghatározott energiájukat, aztán h dróthálón át f kondenzátor lemezhez érnek, mely elektrométerrel van összekapcsolva. h és f közt olyan elektromos teret létesíthetünk, mely az elektronok mozgását akadályozza és csakis olyan elektronokat enged az f lemezhez, melyek sebessége nagyobb, mint az, amely elégséges ez akadályozó tér legyőzésére. Ez a sebesség, ha a potenciálkülönbség h és f közt (lásd 21. ábra) φ , a következő egyenletből számítható:

$$e\varphi = \frac{1}{2}mv^2.$$

Ha a lemez feltöltődését, mint az akadályozó tér függvényét meghatározzuk, az E értékét is meghatároztuk.

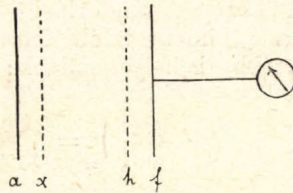
E értékéből x -t, az egyes ütközésnél fellépő energiavesztés arányossági faktorát is meghatározhatjuk. Heliumban x számára

$$x_{He} = 2,7 \cdot 10^{-4}$$

értéket kapott HERTZ. A x a többi nemes gáznál is kicsiny, hydrogennél már nagyobb:

$$x_H = 6 \cdot 10^{-2}.$$

Állapítsuk meg, hogy stacionárius esetben mily sebességet vesz fel egy elektron igen nagy befutott út után. Ennek meghatározására képezzük a fenti kifejezés határértékét $x = \infty$ esetében:



21. ábra.

¹ G. HERTZ: Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 19. p. 268. 1917.

$$E = \frac{mv^2}{2} = \frac{\lambda e \mathfrak{E}}{\sqrt{2k}} \frac{e^{\frac{2\sqrt{2k}}{\lambda} \frac{x}{2}} - 1}{e^{\frac{2\sqrt{2k}}{\lambda} \frac{x}{2}} + 1}, \quad (18)$$

határértéke az $x = \infty$ helyen:

$$\frac{mv_\infty^2}{2} = \frac{\lambda e \mathfrak{E}}{\sqrt{2k}}, \quad (19)$$

azaz:

$$v_\infty = \sqrt[4]{\frac{2}{\lambda} \frac{\lambda e \mathfrak{E}}{m}}. \quad (21)$$

A közepes vándorlási sebességet megkapjuk ebben az esetben, ha v_∞ imént talált értékét a vándorlási sebesség számára talált értékebe behelyettesítjük:

$$\left(\frac{dx}{dt}\right)_\infty = \frac{\mathfrak{E} e \lambda}{m v_\infty} = \sqrt[4]{\mathfrak{E}} \sqrt[4]{\frac{\lambda e}{m}} \sqrt[4]{\frac{\lambda}{2}}. \quad (22)$$

Ez az a sebesség, mellyel az elektronok vándorolnak. Láthatjuk, hogy a mozgékonytság teljesen elveszíti értelmét, mert a sebesség nem arányos a térerősséggel, hanem annak négyzetgyökével.

A sebesség azonkívül λ negyedik gyökével arányos, nagyobb, ha a sebességvesztés növekszik, mert ily gázokban v_∞ kisebb.

Ha az elektron az ütközéseknél elveszíti energiáját és a molekulákhoz tapad és vele együtt egy iont képez, akkor sokkalta kisebb lesz a vándorlási sebesség. Ily lassú ionoknál:

$$k = \frac{e \lambda}{m v} \quad (23)$$

kifejezésben v a thermikus sebességből számítható és függetlennek tekinthető a térerősségtől, itt a mozgékonytság fogalma joggal alkalmazható.

Ha az elektron vándorlási sebességét a fenti formula szerint kiszámítjuk, az a nemes gázokban sokkal nagyobbak adódik, mint a mérések szerint. Ennek okát az ily gázokban található más-nemű gázok molekulái képezik, melyekkel ütközve az elektron lassú iont képez.

Hogy a szennyezés erre szükséges mértékéről fogalmat alkothassunk magunknak, számítsuk ki, hogy mekkora (l) utat tesz meg egy elektron, mialatt a külső tér irányában x -el mozdul el.

Ez az út:

$$l = \frac{x}{\left(\frac{dx}{dt}\right)_{\infty}} \cdot v_{\infty}, \quad (24)$$

$$\text{hova a fent talált } v_{\infty} = \sqrt[4]{\frac{2}{x}} \sqrt{\lambda \mathfrak{E} \frac{e}{m}}, \quad \left(\frac{dx}{dt}\right)_{\infty} = \sqrt[4]{\frac{x}{2}} \sqrt{\lambda \mathfrak{E} \frac{e}{m}}$$

értékeket betéve, kapjuk l számára:

$$l = x \sqrt[4]{\frac{2}{x}}, \quad (25)$$

így például ha $x = 5$ cm, $\alpha = 2,7 \cdot 10^{-4}$, l lesz 430 cm.

Az elektron tehát igen hosszú utat ír le, mialatt bőven van alkalma idegen molekulákkal ütköznie. Meghatározhatjuk az idegen gáz parciális nyomását, abban az esetben, ha ezen az l uton az elektronok csak egy századrésze nem ütközik velük. Ha a szabad úthossz λ^1 volna, akkor, ha csak az idegen gáz volna jelen és l út befutása után csak az elektronok $1/100$ -ad része nem ütköznék, λ^1 számára a következő egyenletet kapnánk:

$$e^{-\frac{l}{\lambda^1}} = 1/100, \quad (26)$$

amiből, ha $l = 430$ cm, $\lambda^1 = 90$ cm, ami $0,5 \cdot 10^{-4}$ mm. higanyoszlop nyomásának felel meg. Ha a helium nyomása 760 mm, ez azt jelenti, hogy ha $1,5 \cdot 10^6$ heliumatomra jut egy más molekula, az elegendő arra, hogy századrésznyire nyomja le a szabad elektronok számát. [Kis szennyezések hatása abban is megnyilvánul, hogy a helium spektrumvonalai eltűnnek és az idegen anyag vonalai lépnek fel. Ugyanis heliumvonalak fellépésének feltétele, hogy az elektronok bizonyos magasabb sebességet vegyenek fel, amit igen kevés idegen molekula meg tud akadályozni.]

Meg kell említenünk, hogy LANGEVIN¹ egy alapvető dolgozatában a mozgékonyág meghatározására a kinetikus gázelméletnek egy MAXWELL-től bevezetett, BOLTZMANN-tól sokszor felhasznált módszerét alkalmazza, mely megengedi, hogy nem a rugalmas ütközés, hanem távolbাহató erők feltevéséből induljon ki. Azonban a reá fordított nagy fáradság ellenére az eredmény provizóriusnak látszik, mert a molekulák és elektronok kölcsönhatásainak törvényei még igen kevésbé ismeretesek.

¹ LANGEVIN: Ann. de Chem. et Physique. V. 1905. p. 245.

2. Az ionok rekombinációja.

Az ionizáció gázban az ionizáló hatás megszűnésével csökken, majd megszűnik, a különböző előjelű ionok újból való egyesülése, rekombinációja által.

Az egyesülés törvényét a kémiai tömeghatás törvényének analógiája szerint vesszük fel: az időegységben és térfogategységben rekombinálódó ionok száma arányos a pozitív és negatív ionok számának szorzatával. Ha q ionpár keletkezik pro térfogat- és időegység, a következő egyenleteket kapjuk:

$$\frac{dn_1}{dt} = q - an_1n_2, \quad (1)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = q - an_1n_2; \quad (2)$$

ha egyenlő a pozitív és negatív ionok koncentrációja: $n_1 = n_2 = n$,

$$\frac{dn}{dt} = q - an^2. \quad (3)$$

Itt a a rekombináció állandója.

Meghatározása úgy történhetik, hogy az ionizációt megszakítjuk és az ionok számát, mint az idő függvényét meghatározzuk. E célból erős elektromos teret létesítünk, mellyel az összes egyjelű ionokat a kondenzátor egyik lemezére hajtjuk és annak töltéséből az ionok számát n -et meghatározzuk. Az ionizáció megszűnése után egyenletünk a következő:

$$\frac{dn}{dt} = -an^2, \text{ azaz } \frac{dn}{n^2} = -a \cdot dt, \quad (4)$$

integrálva:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n^0} = a(t - t_0), \quad (5)$$

honnan a meghatározható. Úgy is járhatunk el, hogy az ionok szaporodását az ionozáció kezdetétől, mint az idő függvényét meghatározzuk. Ha $n = 0$ volt $t = 0$ időben, akkor az eredeti egyenletek szerint t időben lesz:

$$n = \sqrt{\frac{q}{a} \frac{e^{2t\sqrt{aq}} - 1}{e^{2t\sqrt{aq}} + 1}}, \quad (6)$$

q -t a telítési áramból határozhatjuk meg. Ugyanis a telítési áram

esetében az időegységben keletkező minden ion a lemezekre jut, tehát az áram intenzitása, ha v a kondenzátor térfogata:

$$i = 2qve, \quad (7)$$

mert $2q$ a keletkező ionok száma pro térfogategység.

Stacionárius állapotban, $t = \infty$ esetben:

$$n = \sqrt{\frac{q}{a}}, \quad (8)$$

amiből a a q ismeretével kényelmesen meghatározható.

Az a állandó LANGEVIN¹ szerint összefüggésbe hozható a mozgékonyság állandóival.

Gondoljunk minden negatív ion, mint középpont köré egy σ sugarú gömböt írva, melynek sugara kicsiny az ionok kölcsönös távolához képest, de nagy a molekulák távolához képest. Az ütközések számát megkapjuk, ha meghatározzuk, hány pozitív ion halad át ezen a gömbön. Látni fogjuk, hogy a behatoló pozitív ionok száma a töltések vonzása folytán független a gömb sugarától. Legyen $\bar{\mathfrak{C}}_2$ és $\bar{\mathfrak{C}}_1$ a negatív és pozitív ion helyén levő külső töltésektől eredő térerősség, akkor az ionok sebessége lesz:

$$v_1 = +k_1 \left(\bar{\mathfrak{C}}_1 + \frac{e}{r^2} \right), \quad (9)$$

$$v_2 = -k_2 \left(\bar{\mathfrak{C}}_2 + \frac{e}{r^2} \right), \quad (10)$$

ha k_1 és k_2 a mozgékonyság állandói.

A negatív és pozitív ion relatív sebességét megkapjuk:

$$v = v_1 - v_2 = k_1 \bar{\mathfrak{C}}_1 + k_2 \bar{\mathfrak{C}}_2 + (k_1 + k_2) \frac{e}{r^2}. \quad (11)$$

Ama pozitív ionok számát, melyek a gömb dS felületelemén áthaladnak, megkapjuk, ha e felületelem által a dt időben sűrűlt térfogatban levő pozitív ionok számát oly módon határozzuk meg, hogy a pozitív ionokat nyugvóknak tekintjük és a negatív iont v sebességgel mozgatjuk.

A sűrűlt térfogat:

$$dS v \cos \theta dt, \quad (12)$$

hol θ a relatív sebességnek a normálissal képezett szöge.

¹ LANGEVIN: Ann. d. Chem. Phys. 28. 1903. p. 437.

A pozitív ionok száma e térfogatban:

$$dS \, v \, dt \cos \theta \, n_1, \quad (13)$$

az egész gömbfelület által súrolt térfogatban:

$$n_1 dt \int v \cos \theta \, dS = n_1 dt \left\{ k_1 \int \bar{\mathcal{E}}_1 \cos \theta \, dS + k_2 \int \bar{\mathcal{E}}_2 \cos \theta \, dS + \right. \\ \left. + (k_1 + k_2) \int \frac{e}{r^2} \, dS \right\}. \quad (14)$$

Mivel $\bar{\mathcal{E}}_1$ és $\bar{\mathcal{E}}_2$ a kis gömbön állandóknak tekinthetők, az első két integrál eltűnik. A harmadik integrál pedig $4\pi e$, függetlenül a választott gömb sugarától.

Tehát az időegységben n_2 negatív ion ütközéseinek száma:

$$4\pi (k_1 + k_2) e n_1 n_2. \quad (15)$$

Azonban nem minden pozitív ion, mely a σ sugarú gömbön áthalad, marad egyesülve egy negatív ionnal, hanem ezek egy törtsze csupán.

Ezért a rekombinációk számát megkapjuk, ha még egy törttel, ε -al megszorozzuk e kifejezést, melynek értékéről persze a molekuláris erők ismerete nélkül semmi közelebbit nem mondhatunk. A rekombináció állandója lesz tehát:

$$a = 4\pi (k_1 + k_2) e \varepsilon, \quad 0 < \varepsilon < 1. \quad (16)$$

A töltött ionok közti ütközések számára nézve lényeges az ionok töltése. Ha az ionokat rugalmas gömböknek tekintjük és a vonzó erőktől eltekintünk, az ütközések számára körülbelül 10,000-szer kisebb számot kapunk.

3. Az ionok diffúziója.

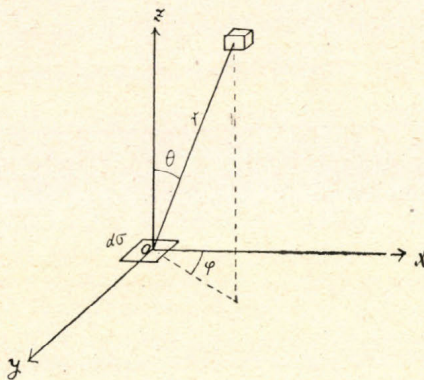
Az ionok akkor is, ha külső erőter nincs jelen, megváltoztatják helyüket az általános hőmozgás folytán. Ha az ionok koncentrációja a hellyel változik, akkor arról a helyről, hol nagyobb a koncentráció, a kisebb koncentrációjú hely felé több ion fog eljutni, mint ellenkező értelemben és ezért a koncentráció-különbségek kiegyenlítődése fog megindulni.

Határozzuk meg a diffúzió állandóját ama leegyszerűsítő feltevés mellett, hogy úgy számítunk, mintha a molekulák a közös c középsebességgel bírnának.

Válasszunk az xy síkban egy elemi $d\sigma$ felületet és határozzuk meg, hogy hány molekula, illetőleg ion fog ezen a felületen áthaladni az időegységben.

Ezért szemeljük ki egy a -nál levő dv térfogatelemet, melyben ndv ion van. Mindegyik dt időben cdt utat tesz meg, ütközései száma $\frac{cdt}{\lambda}$, ha λ a közép szabadúthossza az ionnak. A dv térfogatelemben dt idő alatt $\frac{nc}{\lambda} dt dv$ ion ütközik és hagyja el a térfogatelemet.

Ez ionok közül a $d\sigma$ felületelem felé az ionok számának annyiadrésze fog haladni, ahányadrésze 4π -nek az a térbeli szög, mely alatt $d\sigma$ az a helyből látszik. E hányados $\frac{d\sigma \cos \theta}{4\pi r^2}$, hol θ, φ, r polárkoordináták a 22. ábra szerint.



22. ábra.

Tehát az ionok száma, melyek dv -ből $d\sigma$ felé indultak:

$$\frac{nc}{\lambda} dv dt \frac{d\sigma \cos \theta}{4\pi r^2}. \quad (17)$$

Ezek közül $d\sigma$ -hoz eljut:

$$dv = \frac{nc}{\lambda} \frac{\cos \theta}{4\pi r^2} e^{-\frac{r}{\lambda}} dt dv d\sigma. \quad (18)$$

Kifejezve a dv térfogatelemet polárkoordinátákkal:

$$dv = r^2 \sin \theta dr d\theta d\varphi, \quad (19)$$

$$dv = \frac{nc}{\lambda} \cos \theta \sin \theta d\theta e^{-\frac{r}{\lambda}} \frac{dr}{4\pi} d\varphi d\sigma dt. \quad (20)$$

Az egész térre integrálunk.

Ha n csak z koordinátától függ és lassan változik, akkor sorba fejthetjük a kezdőpont környezetében és csak a lineáris tagokat tartjuk meg:

$$n = n_0 + z \frac{\partial n}{\partial z} = n_0 + r \cos \theta \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (21)$$

A dt idő alatt a $d\sigma$ felületen áthaladó ionok száma lesz:

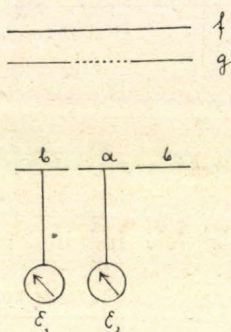
$$\nu = \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\infty \left(n_0 + r \cos \theta \frac{\partial n}{\partial z} \right) \frac{c}{\lambda} \cdot \frac{e^{-\frac{r}{\lambda}}}{4\pi} \cos \theta \sin \theta d\theta d\varphi dr d\sigma dt. \quad (22)$$

Végrehajtva az integrációkat kapjuk a felületegységen az időegységben áthaladó ionok számára nézve:

$$\nu = \frac{c\lambda}{3} \frac{\partial n}{\partial z} = D \frac{\partial n}{\partial z}. \quad (23)$$

Itt c az illető molekula vagy az illető ion középsebessége, λ a szabad úthossza, D a diffúzió együtthatója.

A diffúzió együtthatójának meghatározására TOWNSEND¹ egyik módszerére utalunk. Miután az f/g segédkondenzátorban (23. ábra) ionokat állított elő, azok a g lemeznek egy kerek, dróthálójával borított nyílásán át egy másik kondenzátorba léptek, hol egy homogén



23. ábra.

elektromos tér hatása alatt a szemben lévő kondenzátor-lap felé vándoroltak. A g -vel szemben álló kondenzátor-lap egy a dróthálójával egyenlő keretrészből, a -ból és ezt gyűrűalakúan körülvevő b részből áll. Ha diffúzió nem volna, az ionok csak az a lemezre jutnának, a diffúzió folytán b -re is eljutnak és annak töltést adnak. Az a és b lemezek töltésének viszonyából, amit a velük kapcsolt elektrométerek (E_1 és E_2) segítségével megállapíthatunk, határozható meg a diffúzió együtthatója.

A mérések szerint a diffúzió együtthatója körülbelül tizedrésze a neutrális molekulák diffúzió együtthatójának, amiből arra következtethetünk, hogy az ionok több neutrális molekula hozzácsatlakozásával előálló komplexumok.

TOWNSEND a diffúzió együtthatója D és a mozgékonyág együtthatója k közt egy igen termékenynek bizonyult relációt állított fel:

$$k = D \frac{eN}{P}, \quad (24)$$

hol N a gázmolekulák száma a térfogategységben, P a gáz nyomása.

Ha (23) szerint

$$\nu = D \frac{dn}{dx} \quad (25)$$

ion halad át a felületegységen az időegységben, egy ion átlagos sebessége:

$$\bar{u} = \frac{1}{n} D \frac{dn}{dx}. \quad (26)$$

¹ TOWNSEND: Proc. Roy. Soc. 80. p. 207. 1908; 81. p. 466. 1908.
HASSELFoot: Proc. Roy. Soc. 82. p. 18. 1909; 87. p. 350. 1912.

Vezessük be az ionok koncentrációja n helyett azok parciális nyomását p -t, amely vele arányos, $n = Cp$,

$$\bar{u} = \frac{1}{p} D \frac{\partial p}{\partial x}. \quad (27)$$

Az az erő, mely a térfogategységben levő ionokra hat, a hydrodinamika szerint: $\frac{\partial p}{\partial x}$, tehát a sebesség, amelyet az ionok az egységnyi erő hatása alatt felvesznek:

$$\bar{u}_0 = \frac{D}{p}. \quad (28)$$

Másrészt az az erő, mely \mathcal{E} elektromos térintenzitás esetében a térfogategységben levő ionokra hat, $\mathcal{E}en$; a vándorlási sebesség ez erő hatása alatt:

$$\bar{u} = \bar{u}_0 \mathcal{E}en = \frac{D}{p} \mathcal{E}en = k\mathcal{E} \quad (29)$$

és a sebesség $\mathcal{E} = 1$ esetében, azaz a mozgékonyság:

$$k = \frac{D}{p} en = De \frac{n}{p}. \quad (30)$$

Mivel az ionok úgy viselkednek, mint a gázhoz kevert valamely idegen gáz, koncentrációjuk úgy aránylik a gázmolekulák koncentrációjához, mint parciális nyomásuk a gáz nyomáshoz:

$$\frac{n}{p} = \frac{N}{P}, \quad (31)$$

amivel meg is kapjuk a TOWNSEND-fele relációt.

4. Az elektromos áramlás alapegyenletei ionizált gázokban.

Miután megismerkedtünk azokkal az elemi tényezőkkel, melyek a gázokban levő ionok mozgását meghatározzák, nehézség nélkül felállíthatjuk amaz egyenletek rendszerét, melyek az elektromos áramokat gázokban meghatározzák.

Tegyük fel, hogy adva van egy kondenzátor, melynek lemezei közt V potenciálkülönbséget létesítünk, ami által a lemezek közt egy \mathcal{E} elektromos térintenzitás keletkezik. A kondenzátorban levő gázt valamely ionizáló hatásnak tesszük ki, aminél fogva a térfogategységben az időegység alatt q ionpár keletkezik, (hol

q lehet a hely függvénye is). Az ionok az elektromos tér hatására vándorolni kezdenek a kondenzátor lemezeihez, melynek töltésüket leadják. Ezáltal egy i intenzitású áram jön létre. Ha az ionok koncentrációja a hellyel változik, akkor az elektromos tér hatása alatti vándorláshoz a diffúziós áramlás is hozzájárul. A keletkező ionok nem jutnak mind el a kondenzátor lemezeihez, hanem útközben részben neutrális molekulákká rekombinálnak.

Az elektromos térintenzitás hatása alatt létrejövő sebességet a mozgékonyság állandói k_1 és k_2 (hol a következőkben mindig az 1-es index a pozitív, a 2-es a negatív ionra vonatkozik) határozzák meg. A sebességek lesznek:

$$v_1 = k_1 \mathfrak{E}, \quad v_2 = k_2 \mathfrak{E}. \quad (1)$$

A diffúziós áramlás sebességét a D_1 és D_2 diffúziós állandók határozzák meg:

$$v_{1d} = D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x}, \quad v_{2d} = D_2 \frac{\partial n_2}{\partial x}, \quad (2)$$

ha a koncentráció csak az x koordinátától függ. Általános esetben lesz:

$$v_{1d} = D_1 \text{grad } n_1, \quad (3)$$

$$v_{2d} = D_2 \text{grad } n_2. \quad (4)$$

A térfogat- és időegységben rekombinálódó ionok száma:

$$\nu = \alpha n_1 n_2, \quad (5)$$

hol α a rekombináció állandója.

A feladat, melynek megoldása a legtöbb esetben érdekel, a következő: ha az ionizációt q -t és az áramintenzitást a kísérleti feltételek által megadottnak gondoljuk, keressük az ionok koncentrációját és a térintenzitást, mint a hely függvényét stationárius áramlás esetében. Ha a térintenzitás \mathfrak{E} , mint a hely függvénye meg van határozva, a kondenzátor lemezei közti

potenciálkülönbséget V -t a térintenzitás vonalintegrálja $V = \int_1^2 \mathfrak{E}_s ds$

adja meg. Az összefüggés a potenciálkülönbség és áramintenzitás közt az úgynevezett karakterisztika az, amire a legtöbb mérés vonatkozik.

A meghatározó egyenletek elsejét az az ismert egyenlet szolgáltatja, mely szerint a térintenzitás divergenciája a térfogategység töltésével egyenlő:

$$\text{div } \mathfrak{E} = e(n_1 - n_2). \quad (6)$$

Egy további egyenletet kapunk, ha az áramsűrűség intenzitását kifejezzük azáltal, hogy az az időegységben egy keresztmetszet egységén áthaladó töltéssel egyenlő:

$$i = (k_1 n_1 + k_2 n_2) e \mathfrak{E} + D_1 e \operatorname{grad} n_1 - D_2 e \operatorname{grad} n_2. \quad (6a)$$

Végre még két egyenletet kapunk, ha kifejezzük azt a feltételt külön mindkét előjelű ionra, hogy az ionok számának változása a térfogategységben = keletkező ionok — rekombinálódó ionok + odaáramló ionok száma, hol az odaáramló ionok részint az elektromos tér, részint a diffúzió hatása alatt mozognak, azaz fenáll:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = q - a n_1 n_2 - \operatorname{div} (n_1 k_1 \mathfrak{E}) + D_1 \operatorname{div} \operatorname{grad} n_1, \quad (7)$$

$$\frac{\partial n_2}{\partial t} = q - a n_1 n_2 + \operatorname{div} (n_2 k_2 \mathfrak{E}) + D_2 \operatorname{div} \operatorname{grad} n_2. \quad (8)$$

Stacionárius állapotban:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial n_2}{\partial t} = 0, \quad (9)$$

azaz:

$$\begin{aligned} q - a n_1 n_2 &= \operatorname{div} (n_1 k_1 \mathfrak{E}) - D_1 \operatorname{div} \operatorname{grad} n_1 \\ &= - \operatorname{div} (n_2 k_2 \mathfrak{E}) - D_2 \operatorname{div} \operatorname{grad} n_2 \end{aligned} \quad (10)$$

vagy részletesen kiírva:

$$\begin{aligned} q - a n_1 n_2 &= \frac{\partial}{\partial x} (n_1 k_1 \mathfrak{E}_x) + \frac{\partial}{\partial y} (n_1 k_1 \mathfrak{E}_y) + \frac{\partial}{\partial z} (n_1 k_1 \mathfrak{E}_z) \\ &\quad - D_1 \left(\frac{\partial^2 n_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n_1}{\partial z^2} \right) \end{aligned} \quad (11)$$

és analog a második egyenlet.

Ehhez a négy egyenlethez járulnak a határfeltételek a kondenzátor lemezein, melyek szerint az anódon a pozitív ionok koncentrációja zérus, a kathódon a negatívoké tűnik el.

Mivel egyenleteink ily általánosságban nem tárgyalhatók, egyszerűsítéseket vezetünk be. Így elhanyagoljuk a diffúziót, ami sok esetben, ha térintenzitás nem túlságosan kicsiny, megengedhető.

Azután lehetőleg egyszerű kondenzátoralakot választunk: két végtelen párhuzamos síkot, mely esetben minden változó (\mathfrak{E} és n_1, n_2) csupán a lemezek normálisa irányában eső távolságtól, amelyet x koordinátának választunk, fog függni. Az eredmény némi megközelítéssel alkalmazható lesz véges nagyságú párhuzamos lemezekből álló kondenzátorra is. A hengeres és gömb-

alakú kondenzátor esete alkalmas substitucióval visszavezethető a sík kondenzátor esetére.

Ha minden csak az x koordinátától függ, a (6), (6a) és (11) egyenletek a következő alakot veszik fel:

$$e(n_1 - n_2) = \frac{d\mathfrak{E}}{dx}, \quad (12)$$

$$(k_1 n_1 + k_2 n_2) e \mathfrak{E} = i, \quad (13)$$

$$k_1 \frac{d}{dx} (n_1 \mathfrak{E}) = -k_2 \frac{d}{dx} (n_2 \mathfrak{E}) = q - a n_1 n_2, \quad (14)$$

hol \mathfrak{E} -vel a térerősség x komponensét jelöltük.

Az első két lineáris egyenletből n_1 és n_2 számára kapjuk:

$$n_1 = \frac{1}{e} \frac{i + k_2 \mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dx}}{\mathfrak{E} (k_1 + k_2)}, \quad (15)$$

$$n_2 = \frac{1}{e} \frac{i - k_1 \mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dx}}{\mathfrak{E} (k_1 + k_2)}. \quad (16)$$

Behelyettesítve ezeket a (14) egyenletbe és tekintetbe véve, hogy $\mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{E}^2}{dx}$, a következő egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned} & \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} \frac{1}{2e} \frac{d^2 \mathfrak{E}^2}{dx^2} = \\ & = q - \frac{a}{e^2 (k_1 + k_2)^2} \frac{1}{\mathfrak{E}^2} \left(i + \frac{k_2}{2} \frac{d\mathfrak{E}^2}{dx} \right) \left(i - \frac{k_1}{2} \frac{d\mathfrak{E}^2}{dx} \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Ez az egyenlet az i minden értékéhez meghatározza \mathfrak{E} -t, mint x függvényét. Az egyenlet másodrendű és nem lineáris, ami tárgyalását megnehezíti. Mégis sikerült SEELIGERnek¹ az egyenletet sorok segítségével általánosan megoldania és a megoldások sajátosságairól teljes áttekintést szereznie. Természetesen nem bocsátkozhatunk ezek általános tárgyalásának ismertetésébe, csak arra szorítkozunk, hogy a főeredményeket ismertessük.

Az eredmények főképp az igen gyenge és az erős, közel telített áramlás határeseiteiben egyszerű, zárt képletek segítségével kifejezhetők. Ha I a telítési áram intenzitása, akkor a karakterisztika gyenge áramok esetében:

¹ SEELIGER: Ann. d. Phys. 33. 1910, p. 319. Lásd még MARX: Handbuch der Radiologie VI. LAUE cikke.

$$V = iR \left(1 + c \frac{i}{I} \right), \quad (18)$$

hol R és c állandók. A zárójel második tagja egy korrekciós tag, amely által az egyenlet a közönséges OHM-féle törvénytől különbözik (MIE-féle egyenlet).

Közel telített áramlás esetében a már THOMSONTÓL talált egyenletet kapjuk:

$$V = iR \sqrt{\frac{I}{I-i}}. \quad (19)$$

A térintenzitás számára oly görbéket kapunk, melyeknél a térintenzitás a lemezek közt minimummal bír, a lemezeknél erősen növekszik. Gyenge áramoknál a minimális érték közelében marad a tér, kivéve a lemezek közvetlen közelét. A mellékelt ábrában az abszissza $\frac{i}{I}$ -vel, az ordináta $\frac{\mathfrak{G}}{i}$ -vel arányos.

Egyenleteink a karakterisztikának csak azt a részét adják az alapfeltételek szerint, amelynél önálló áramlás nem lép fel.

A térintenzitás eloszlásáról azonban a szigorú tárgyalás mellőzésével közelfekvő egyszerűsítések segélyével számot adhatunk magunknak.

Így egyenleteink egy partikuláris megoldása a következő:

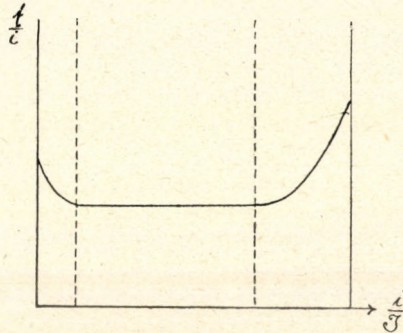
$$n_1 = n_2 = \left(\frac{q}{a} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (20)$$

$$k_1 n_1 c \mathfrak{G}_0 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} i, \quad (21)$$

$$k_2 n_2 c \mathfrak{G}_0 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} i, \quad (22)$$

$$\mathfrak{G}_0 = \left(\frac{a}{q} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{i}{c(k_1 + k_2)}. \quad (23)$$

E megoldásnál a térintenzitás konstans a lemezek között. A pozitív és negatív ionok az áram vezetésében mozgékonyasá-



24. ábra.

guk arányában vesznek részt. A térfogategységben ugyanannyi pozitív és negatív ion van, az össztöltés tehát zérus.

Azonban ez a megoldás nem elégíti ki a határfeltételeket, melyek szerint $n_1=0$ az egyik, $n_2=0$ a másik kondenzátorlemezen. Ezért a megoldás a határok közelében nem lehet helyes.

Legyen h_1 az a távolság az anódtól, amelyben megoldásunk már helyesnek tekinthető, azaz melynél nagyobb távolban a térintenzitás állandónak, a pozitív és negatív ionok száma egyenlőnek tekinthető. h_1 számára egy alsó határt kaphatunk. Ezért gondoljunk h_1 távolban valamely a kondenzátor lemezeivel párhuzamos síkot. Ennek felületegységén az időegységben áthalad fenti megoldásunk szerint:

$$k_1 n_1 \mathfrak{E} = \frac{ik_1}{e(k_1 + k_2)} \quad (24)$$

pozitív ion, melyek mind e sík és az anód közti térben keletkeztek. Az itt az anód és h_1 közt (pro felületegység) keletkező ionok száma: $q \cdot h_1 \cdot 1$, tehát, ha a rekombináció folytán előálló veszteségektől el is tekintünk, ennél több ion nem haladhat át a felületegységen.

Ebből qh_1 számára következő egyenlőséget kapjuk:

$$qh_1 = \frac{ik_1}{e(k_1 + k_2)}, \quad (25)$$

azaz:

$$h_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot \frac{i}{eq}; \quad (26)$$

hasonlóan a negatív lemeztől való

$$h_2 = \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot \frac{i}{eq} \quad (27)$$

távolságnál kisebb távolban megoldásunk nem helyes. A kisebb távolokban a negatív illetőleg pozitív ionok száma túlnyomó és a térintenzitás erősen növekszik.

A tér lefolyásáról a lemezek közelében fogalmat alkothatunk magunknak, ha itt, tekintettel az erős térintenzításra, a rekombinációktól eltekintünk.

A (6) és (11) alapegyenletek a rekombináció elhanyagolásával lesznek:

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = e(n_1 - n_2), \quad (28)$$

$$\frac{d}{dx}(k_1 n_1 \mathfrak{E}) = q, \quad (29)$$

$$\frac{d}{dx}(k_2 n_2 \mathfrak{E}) = -q. \quad (30)$$

A második egyenletből konstans q -nál lesz:

$$k_1 n_1 \mathfrak{E} = qx + C_1, \quad (31)$$

a harmadikból:

$$k_2 n_2 \mathfrak{E} = C_2 - qx, \quad (32)$$

hol a C_1 és C_2 integrációs állandókat úgy határozzuk meg, hogy az anódon a pozitív ionok sűrűsége eltűnjék.

Az anódon $x = 0$ helyen $n_1 = 0$, aminek $C_1 = 0$ felel meg.

Másrészt, mivel:

$$i = ek_1 n_1 \mathfrak{E} + ek_2 n_2 \mathfrak{E}, \quad (33)$$

C_2 számára kapjuk:

$$C_2 = \frac{i}{e}, \quad (34)$$

n_1 és n_2 ezen értékeit az első egyenletbe behelyettesítve \mathfrak{E} -vel való szorzás után kapjuk:

$$\mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d\mathfrak{E}^2}{dx} = e \left\{ qx \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) - \frac{i}{ek_2} \right\}, \quad (35)$$

integrálva:

$$\mathfrak{E}^2 = 2e \left\{ \frac{1}{2} qx^2 \left(\frac{1}{k_1} + \frac{1}{k_2} \right) - \frac{ix}{ek_2} \right\} + C, \quad (36)$$

hol C integrációs állandót abból a feltevésből állapítjuk meg, hogy $x = h_1$ helyen \mathfrak{E} a konstans télerősségnek már előbb talált értékét vegye fel:

$$\mathfrak{E}_0^2 = \frac{\alpha}{q} \frac{i^2}{e^2 (k_1 + k_2)^2}, \quad (37)$$

\mathfrak{E}^2 helyébe \mathfrak{E}_0^2 -t, x helyébe $h_1 = \frac{k_1}{k_1 + k_2} \frac{i}{eq}$ -t téve, C számára kapjuk:

$$C = \frac{\alpha}{q} \frac{i^2}{e^2 (k_1 + k_2)^2} \left\{ 1 + \frac{e}{\alpha} \frac{k_1}{k_2} (k_1 + k_2^2) \right\}. \quad (38)$$

C az \mathfrak{E}_0^2 értéket az anódon $x = 0$ helyen jelenti, amit \mathfrak{E}_1^2 -el jelölünk. Ennek értéke:

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_0 \left\{ 1 + \frac{e}{\alpha} \frac{k_1}{k_2} (k_1 + k_2) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (39)$$

hasonlóan a kathódnál:

$$\mathfrak{E}_2 = \mathfrak{E}_0 \left\{ 1 + \frac{e}{\alpha} \frac{k_2}{k_1} (k_1 + k_2) \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (40)$$

Mivel a negatív ionok sebessége nagyobb, mint a pozitív ionoké, ezért a térerősség nagyobb lesz a kathódnál és az a zóna is szélesebb lesz, melyben a térintenzitás eltér az állandó értéktől.

Miután a térerősséget, mint x függvényét előállítottuk, a potenciálkülönbséget és így a karakterisztikát is egyszerű integráció segítségével megkaphatjuk. Kis áramintenzitásnál, ha $h_1 + h_2 < l$, hol l a kondenzátor lemezei közti távolság,

$$V = Ai + Bi^2 \quad (41)$$

alakú kifejezést kapunk, amely megegyezik az említett MIE-féle formulával.

Még egy érdekes esetre akarunk röviden utalni, mikor az ionizáció az egyik lemez melletti vékony rétegre szorítkozik. Ekkor például ha csak a kathód közelében van ionizáció, a pozitív ionok hamarosan elérik a kathódot és a tér többi részében csupán negatív ionok lesznek jelen. Hasonlít ehhez az az eset is, mikor a kathódra eső ultraviola fény vagy RÖNTGEN-sugarak hatására kilépő elektronok, avagy izzó kathódból kilépő elektronok az egyedüli ionok.

Az alapegyenletek igen egyszerűek ebben az esetben:

$$\frac{d\mathfrak{E}}{dx} = -n_2e, \quad (42)$$

$$k_2 n_2 \mathfrak{E} = i, \quad (43)$$

honnan

$$\mathfrak{E} \frac{d\mathfrak{E}}{dx} = -\frac{i}{k_2}; \quad (44)$$

és integrálva:

$$\mathfrak{E}^2 = -\frac{2ix}{k_2} + C, \quad (45)$$

hol $\mathfrak{E}_0^2 = C$ a térerősség négyzete a kathódon. A potenciálkülönbség lesz:

$$V = \int_0^l \mathfrak{E} dx = \frac{k}{3i} \left\{ \left(-\frac{2ix}{k} + C \right)^{\frac{3}{2}} - C^{\frac{3}{2}} \right\}. \quad (46)$$

Egy másik érdekes speciális eset az, mikor az elektronok oly magas vákuumban mozognak, hogy a közeg hatásától teljesen eltekinthetünk, mint a drótnélküli telegrafiában oly nagy eredménnyel alkalmazott elektroncsövekben. Azonban ezekre éppúgy nem térhetünk ki, mint az izzó gázokban, ívfényben, ritkított gázokban, (hol az ionok oly nagy sebességet nyernek, hogy ismét ionizálni képesek) lefolyó vonzó és változatos jelenségekre.

II. STATISZTIKAI MECHANIKA.

1. §. Entrópia és valószínűség.

Mikor a gázok kinetikus elméletében az edény falaira gyakorolt nyomást, vagy egy molekulának a többi molekulával való ütközéseit határoztuk meg, feltevéseket tettünk bizonyos átlagértékek viselkedésére vonatkozólag. Az edény falaira gyakorolt nyomás az időegységben a felületegységnek az ütköző molekulák által átadott impulzussal volt egyenlő. Ennek értékét úgy számítottuk, hogy a molekulák eloszlását és sebességeinek irányítását az ott definiált értelemben egyenletesnek vettük fel. Ezzel meggondolásainkba a valószínűség fogalmát vezettük be, hallgatólagosan feltételezve, hogy az egyenletes eloszlás valószínűbb, mint egy mechanikailag épűgy megengedett egyenlőtlen eloszlás. Mert a mechanika szerint épűgy előfordulhat az az eset is, hogy egy meghatározott felületegység hosszabb időn át nem szenved ütközést, vagy pedig több molekula ütközik beléje, mint az egyenletes eloszlásnak megfelel. Épűgy a molekulák ütközésének számításánál feltettük, hogy az ütközések száma a molekula által súrolt térfogattal arányos, ami ismét egyenletes eloszlást tételez fel. Csakis e valószínűségi feltevés segélyével állapíthattuk meg a BOLTZMANN-féle $H = \int \nu f \log(\nu f) d\Omega$ függvényről, hogy e függvény sohasem fogy. Ez a tétel, az ú. n. BOLTZMANN-féle H theorema, nagy mértékben elüt jellegére nézve a mechanika, vagy elektrodinamika tételeitől. Úgy a mechanikában, mint az elektrodinamikában az alapegyenletek a jelenségek időbeli lefolyását egyértelműen meghatározzák, ha a kezdeti állapot, első esetben a tömegek kezdeti helyzetei és sebességei, a második esetben az elektromos és mágneses térintenzitás iránya és nagysága a tér minden pontjában egy időpillanatban adva van. Minden mechanikai és elektrodinamikai jelenség megfordítható, azaz ellenkező irányban is lefolytatható.

Ha $x = f(t)$ megoldása az $m\ddot{x} = X$ mozgási egyenletnek, mely $x = x_0$, $\dot{x} = v_0$ kezdő értékeknek felel meg, akkor $x = f(-t)$ is egy megoldás, mely $x = x_0$, $\dot{x} = -v_0$ kezdő értékeknek felel

meg, tehát valamely változással ellenkező lefolyású változás mechanikailag épűgy lehetséges.

Ha:

$$\begin{aligned}\mathfrak{E} &= \mathfrak{E}(x, y, z, t), \\ \mathfrak{H} &= \mathfrak{H}(x, y, z, t),\end{aligned}$$

az elektromos téregyenleteknek:

$$\operatorname{rot} \mathfrak{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$$

$$\operatorname{rot} \mathfrak{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \quad \operatorname{div} \mathfrak{H} = 0$$

egy megoldása, akkor az

$$\begin{aligned}\mathfrak{E} &= \mathfrak{E}(x, y, z, -t) \\ \mathfrak{H} &= -\mathfrak{H}(x, y, z, -t)\end{aligned}$$

is megoldása az alapegyenletnek. Meg nem fordítható, irreverzibilis változásoknak a tiszta mechanikában és elektrodinamikában nincs helyűk.

Ellenben a thermodynamikában elszigetelt rendszerben létezik egy függvény, az entropia, mely nem fogyhat. Úgy látszik, a mechanika és elektrodinamika közt egyrészt és a thermodynamika közt másrészt mély ellentét áll fenn, mely kizárni látszik a thermodynamika mechanikai vagy elektrodinamikai értelmezését. Hogy ez az ellentét hogyan egyenlíthető ki, arra útmutatóul szolgál a kinetikus gázelmélet, melyben valószínűségi feltevések bevezetésével sikerült egy oly függvényt bevezetni, mely csak egyirányban változhatik és amely, amint látni fogjuk, az entrópia kinetikai értelmezését szolgáltatja.

Az ellentét a mechanika és elektrodinamika egyrészt, a kinetikus elmélet és thermodynamika közt másrészt, megoldást nyer azáltal, hogy az egyik esetben egészen mást értünk egy állapot jellemzése alatt, mint a másik esetben. Egy gáz állapota a mechanika értelmében csakis akkor van meghatározva, ha minden egyes molekula helyét és sebességét megadjuk, ha a rendszer «mikroállapota» ismeretes. Ellenben a thermodynamika szempontjából elég a gáz sűrűségét, nyomását, temperaturáját ismernünk, minden térfogatelemben, melyek még számos molekulát tartalmaznak. Ezek az állapothatározók középértékek; az egyes molekulák mechanikai állapota iránt nem is érdeklődünk és nincs is módunkban azokat megfigyelni; minden észlelésünk csupán a középértékekre vonatkozik. A thermodynamika szempontjából beérjük a «makroállapot» ismeretével. A makroállapot egyáltalában nem határozza meg a rendszert mechanikailag, egy makroállapotnak végtelenül sok mikroállapot felel

meg, melyek mechanikai állapotváltozása egészen eltérő lehet. A thermodynamika tételei csupán a makroállapotokra vonatkoznak. Első pillanatra érthetetlennek látszik, hogy egyáltalában lehetséges a makroállapotok ismeretével a jelenségek lefolyására bármit is kijelenteni. Ez azonban azért lehetséges, mert egy makroállapotnak megfelelő mikroállapotok túlnyomó része hasonló viselkedést tanusít és csak aránylag kevés esetben tér el a jelenség a thermodynamika tételeitől. E felfogás szerint a thermodynamika tételei valószínűségi tételek, melyek nem minden esetben, hanem csak az esetek túlnyomó többségében igazak, de amelyektől igen ritka esetben eltérést is várhatunk. Az entrópiát az állapot valószínűségével fogjuk kapcsolatba hozni, úgy, hogy az entrópia növekvése egyszerűen azt jelenti, hogy a rendszernek egy valószínűbb állapot irányába való változása maga is valószínűbb. Ennek a felfogásnak szabatos kiépítésére mindenekelőtt egy állapot valószínűségének fogalmát kell megállapítanunk. E célból egy egyszerű esetből indulunk ki: egy gáz molekuláinak térbeli eloszlását fogjuk vizsgálni tekintet nélkül a molekulák sebességére. Feltesszük, hogy a gáz molekulái egyenlők.

A makroszkopos állapot meghatározására nem szükséges minden molekula pontos helyzetét megadni, hanem elegendő a terület kis, egyenlő nagyságú tartományokra felosztani és megadni, hogy minden ilyen tartományban hány molekula van. Az egyes molekula helyzete a tartományon belül nem jön tekintetbe. Gondoljuk a molekulákat megszámozva, akkor egy meghatározott eloszlásnál, egy «komplexió»-nál, az első, második, ... i -ik tartományba bizonyos meghatározott molekulák jutnak. A makroszkopikus állapot azonban nem változik, ha minden tartományba más, csak ugyanannyi molekula jut. Minden makroszkopikus állapotnak a molekulák többféle individuális eloszlása az elemi tartományokra, több komplexió felel meg.

Ezek tekintetbevételével definiálhatjuk egy makroszkopos állapot valószínűségét úgy, hogy egy állapot «thermodynamikai» valószínűségének az állapotnak megfelelő komplexiók számát nevezzük. Az így definiált valószínűség mindig egész szám és rendszerint nagy szám. A matematikában valamely feltételeknek megfelelő eset valószínűségét úgy definiáljuk, mint a kedvező esetek és az összes lehetséges esetek számának hányadosát, ami mindig valódi tört. Azonban a fenti thermodynamikai valószínűséget használhatjuk a matematikai valószínűség helyett, mert egyannak a rendszernek különböző állapotai valószínűsége összehasonlítása az, ami érdekel és ekkor egy közös nevező szerepet nem játszik. A valószínűség matematikai kifejezésének megállapítására tegyük fel, hogy az egyes elemi tartományokban levő molekulák száma:

$$N_1, N_2, N_3, \dots, N_i, \dots, N_n. \quad (1)$$

Az összes molekulák száma legyen N , akkor fennáll:

$$N_1 + N_2 + \dots + N_n = N. \quad (2)$$

Bevezetve az eloszlás sűrűségét, vagyis az egy tartományban levő molekulák számának viszonyát az összes molekulák számához:

$$w_i = \frac{N_i}{N}, \quad (3)$$

akkor az eloszlás sűrűségeire fennáll (2)-nek megfelelő egyenlet:

$$w_1 + w_2 + \dots + w_n = 1. \quad (4)$$

A komplexiók számának meghatározásánál úgy járhatunk el, hogy először permutáljuk az összes N molekulát és e permutációk számát elosztjuk ama permutációk számával, melyeknél csak ugyanabban a tartományban levő molekulák cserélnek egymással helyet.

Az N molekula permutációinak száma: $N!$, az egyes tartományokban való helycserék száma pedig $N_1! N_2! \dots N_n!$ és így az összes komplexiók száma, azaz az (1) állapotnak megfelelő thermodynamikai valószínűség lesz:

$$W = \frac{N!}{N_1! N_2! \dots N_n!}. \quad (5)$$

Vegyünk egy egyszerű példát tekintetbe. A molekulák száma legyen öt, a tartományok száma pedig négy. Egy eloszlás valószínűsége, melynél minden molekula az első tartományban van:

$$W = \frac{5!}{5! 0! 0! 0!} = 1,$$

megfelelően annak, hogy így csak egyféleképp lehet a molekulákat elosztani. Ugyanennyi a valószínűsége az oly eloszlásnak, melynél nem az első, hanem bármely más tartományban vannak az összes molekulák.

A következő eloszlás:

$$N_1 = 0, N_2 = 2, N_3 = 3, N_4 = 0$$

valószínűsége:

$$W = \frac{5!}{0! 2! 3! 0!} = \frac{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot 5}{1 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 1} = 10.$$

Megszámozva a molekulákat és a számokat az illető tartomány alá írva, az eloszlások a következőképp tüntethetők fel:

N_1	N_2	N_3	N_4
0	1, 2	3, 4, 5	0
0	1, 3	2, 4, 5	0
0	1, 4	2, 3, 5	0
0	1, 5	2, 3, 4	0
0	2, 3	1, 4, 5	0
0	2, 4	1, 3, 5	0
0	2, 5	1, 3, 4	0
0	3, 4	1, 2, 5	0
0	3, 5	1, 2, 4	0
0	4, 5	1, 2, 3	0

A következő eloszlás valószínűsége:

$$N_1 = 1, N_2 = 2, N_3 = 1, N_4 = 1$$

$$W = \frac{5!}{1!2!1!1!} = 60.$$

Látjuk, hogy különböző «állapotok»-nak igen különböző számú komplexió felel meg. A molekulák számának növekvésével a komplexiók száma is rendkívül megnövekszik. Így például csak 10 molekula és 5 tartomány esetében a formulából leolvasható eloszlásnak következő valószínűség felel meg:

$$W = \frac{10!}{2!3!1!2!2!} = 75600.$$

Általában a molekulák számának növekvésével a maximális-hoz közel eső valószínűségnek megfelelő komplexiók az összes komplexiók túlnyomó részét képezik, melyek mellett elenyésző csekély számban vannak a többiek.

A szám nagysága attól is függ, hogy hány elemi tartományra bontottuk fel a térfogatot, azért ha összehasonlító értékeket akarunk kapni, egész határozott beosztást kell létesítenünk. Általában fontos, hogy az elemi tartományokat úgy válasszuk, hogy egy molekula számára minden elemi tartomány ugyanolyan eshetőséget jelentsen, vagy amint kifejezik, hogy minden tartomány ugyanannyi apriori valószínűséggel bírjon.

Ha a molekulák állapotát nemcsak helyzete, hanem sebessége, vagy nem gömb, illetőleg pontszerű molekulánál több koordináta és sebesség, általában n független adat határozza meg, akkor alkalmas módon oly elemi tartományokra kell bontani az n független adat által meghatározott sokaságot, úgynevezett n dimenziós teret, melyek ugyanolyan apriori valószínűséggel bírnak. Ha most N_1, N_2, \dots, N_n jelenti a molekulák számát e tér elemi

tartományaiban, akkor a valószínűség definíciója egyáltalában nem fog változást szenvedni.

Az entrópia és valószínűség közt kapcsolatot létesíthetünk, ha két független rendszer entrópiája és valószínűségei közti kapcsolatot vesszük tekintetbe.

Két független rendszer entrópiája a thermodynamika szerint egyenlő a két rendszer entrópiájának összegével:

$$S = S_1 + S_2. \quad (6)$$

A két független rendszer valószínűsége pedig: ha az (1) rendszer meghatározott állapotának W_1 , a (2) rendszer szintén meghatározott állapotának W_2 számú komplexió felel meg, akkor a két független rendszerből álló rendszernek a részletrendszerek ugyanez állapotának W komplexió fog megfelelni, hol:

$$W = W_1 \cdot W_2. \quad (7)$$

Ugyanis (1) minden egyes meghatározott komplexiójához tartozik (2) W_2 számú komplexiója, azaz (1) összes komplexióihoz az összetett rendszer $W_1 W_2$ számú komplexiója. Az entrópiát, mint a valószínűség függvényét, ezeknek megfelelően úgy kell megállapítani, hogy független rendszerekből álló rendszer entrópiája a részletrendszerek entrópiájának összege legyen.

Legyen

$$S = f(W), \quad (8)$$

akkor, ha:

$$\begin{aligned} S_1 &= f(W_1) \\ S_2 &= f(W_2) \end{aligned} \quad (8a)$$

a részletrendszerek entrópiája, akkor az összetett rendszer entrópiája lesz:

$$S = f(W) = f(W_1 \cdot W_2); \quad (9)$$

másrészt (6) és (8a) szerint:

$$S = f(W_1) + f(W_2) = f(W_1 \cdot W_2). \quad (10)$$

Egy oly függvény, mely ezt a függvényegyenletet kielégíti, a logaritmus, melyet tetszésszerűen állandóval szorozhatunk:

$$S = k \log W. \quad (11)$$

A k állandónak egyszersmindenkorra határozott értéket tulajdonítunk. Az entrópia kifejezésében még egy határozatlan additív állandó lép fel azért, mert az elemi tartományok nagyságát tetszőlegesen vettük fel. Csak ha az elemi tartományokat nagyság szerint is rögzítjük, tulajdoníthatunk az entrópiának hatá-

rozott számszerű értéket. Vezessük be az entrópia kifejezésébe a valószínűség számára nyert értéket:

$$S = k \log \frac{N!}{N_1! N_2! \dots} = k \log N! - k \sum_{i=1}^n \log N_i! \quad (12)$$

A kifejezés célszerűbb alakra való hozására alkalmazzuk a STIRLING-féle közelítő kifejezést, egy nagy szám faktoriálásának logaritmusára vonatkozólag.

A STIRLING-féle formula legkevésbé pontos, de itt is elégséges megközelítésben a következő:

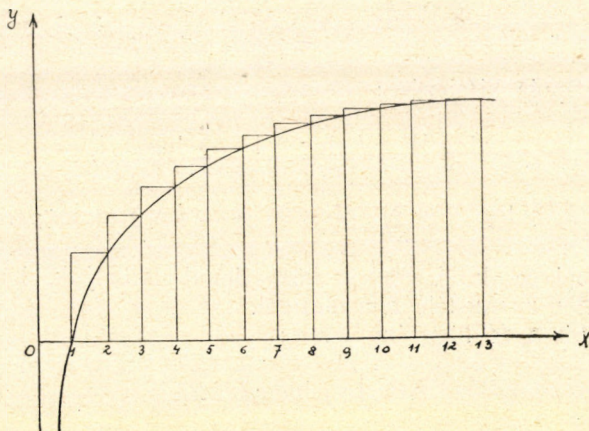
$$\log N! \sim N (\log N - 1). \quad (13)$$

Ez igen egyszerűen levezethető.

Ugyanis fennáll:

$$\log N! = \log (1 \cdot 2 \cdot 3 \dots N) = \log 1 + \log 2 + \log 3 + \dots + \log N.$$

Grafikusan feltüntetve ez az összeg egyenlő az abscissa-tengely és a lépcsős görbe által határolt területtel. Mennél nagyobb N , annál



25. ábra.

inkább megegyezik a lépcsős görbe menete a $\log x$ függvény menetével. Így nagy N esetében a terület, melyet az $y = \log x$ görbe és az abscissa-tengely határolnak, annál inkább megegyezik a lépcsős görbe által határolt területtel, mennél nagyobb N .

Tehát lesz közelítőleg nagy N esetében:

$$\log N! = \int_1^N \log x dx = [x \log x - x]_1^N = N \log N - N + 1$$

és elhagyva 1-et N mellett:

$$\log N! = N (\log N - 1) = \log \left(\frac{N}{e} \right)^N,$$

avagy:

$$N! = \left(\frac{N}{e} \right)^N. \quad (14)$$

A STIRLING-féle formula alkalmazásával a valószínűség kifejezése a következő lesz:

$$\begin{aligned} W &= \frac{\left(\frac{N}{e} \right)^N}{\left(\frac{N_1}{e} \right)^{N_1} \cdot \left(\frac{N_2}{e} \right)^{N_2} \dots} = \frac{N^{N_1+N_2+\dots+N_n}}{N_1^{N_1} \cdot N_2^{N_2} \dots} \cdot e^{-N+N_1+N_2+\dots+N_n} = \\ &= \left(\frac{N_1}{N} \right)^{-N_1} \left(\frac{N_2}{N} \right)^{-N_2} \dots = w_1^{-N_1} w_2^{-N_2} \dots = \prod_{i=1}^n w_i^{-N_i}, \end{aligned} \quad (15)$$

hol:

$$w_i = \frac{N_i}{N}$$

és az entropia kifejezése:

$$\begin{aligned} S &= k \log W = k \left\{ \log N! - \sum_{i=1}^n \log N_i! \right\} = \\ &= k \left\{ N \log N - \sum_{i=1}^n N_i \log N_i \right\} = -kN \sum_{i=1}^n w_i \log w_i. \end{aligned} \quad (16)$$

Az entropia e kifejezéséből közvetlenül láthatjuk, hogy arányos a BOLTZMANN-féle függvénnyel.

Ugyanis a H függvény¹ volt:

$$H = \int \nu f \log (\nu f) d\Omega,$$

hol $d\Omega$ a hatdimenziós sebesség-koordináta-tér elemi tartománya

$$d\Omega = dx dy dz du dv dw$$

és

$$\nu f(x, y, z, u, v, w) d\Omega$$

a $d\Omega$ tartományban levő molekulák száma. Tehát:

¹ 21. oldal (29).

$$\begin{aligned}\sum N_i \log N_i &= \int \nu f \log(\nu f) d\Omega = \\ &= \int \nu f \log(\nu f) d\Omega + \int \nu f (\log d\Omega) d\Omega.\end{aligned}$$

Ha a második, a molekulák eloszlásától nem függő és így szerepet nem játszó konstans tagtól eltekintünk, azt kapjuk:

$$S = -k \cdot H + \text{konst.}$$

Az entropiának a valószínűség segítségével való definícióját felhasználhatjuk arra, hogy thermodynamikai egyensúly esetében a molekulák eloszlását az elemi tartományokra megállapítsuk. Egy elszigetelt rendszernek egyensúlyi állapota a thermodynamika szerint az által van kitüntetve, hogy ez esetben az entrópia maximummal bír. Tehát azt az eloszlást kell keresnünk, mely kielégíti azt a feltételt, hogy az entrópia maximummal bírjon. A maximumra jellemző, hogy ott az entrópia variációja, ha az állapoteloszlást jellemző w_i számokat variáljuk, zérus lesz:

$$\delta S = 0 = \delta \left\{ -kN \sum w_i \log w_i \right\} = -kN \sum (\log w_i \delta w_i + \delta w_i). \quad (17)$$

Másrészt (4) egyenlet szerint fennáll:

$$\sum \delta w_i = 0. \quad (18)$$

A (17) és (18) egyenletet $-\frac{1}{kN}$ és λ zérustól különböző faktorokkal szorozva és összegezve, a következő egyenletet kapjuk:

$$\sum (\log w_i + 1 + \lambda) \delta w_i = 0, \quad (19)$$

hol a δw_i megváltozások egymástól függetleneknek tekinthetők. Ebből következik:

$$\log w_i = -1 - \lambda = \text{konstans} \quad (20)$$

és így w_i is konstans.

Tehát ha az állapoteloszlás semmiféle mellékfeltételnek nincs alávetve, az egyenletes eloszlás a legvalószínűbb.

Egészen hasonlóan járhatunk el akkor, ha a molekulákból álló rendszer energiája függ a molekuláknak a tartományokra vonatkozó eloszlásától. Csak egyenlő energiájú rendszereket hasonlítva össze, a variálásnál, mint mellékfeltétel fog szerepelni az, hogy az összenergia variációja zérus.

Az összenergia lesz, ha az i -ik tartományban levő molekulák közepes energiája ε_i (a tartományon belül az állapotthatározók és így az energia is csak kissé változnak, ezért használhatjuk az egy tartományra képezett közepes energiát):

$$E = \sum \varepsilon_i N_i = N \sum w_i \varepsilon_i, \quad (21)$$

Az eloszlást a következő variációk eltűnése határozza meg:

$$\delta S = 0, \quad \delta \sum w_i = 0, \quad \delta E = 0. \quad (22)$$

Megszorozva az első egyenletet $-\frac{1}{kN}$, a másik kettőt az egyelőre határozatlan α és β LAGRANGE-féle multiplikátorokkal, a következő egyenletet kapjuk:

$$-\frac{1}{kN} \delta S + \alpha \delta \sum w_i + \beta \delta \sum w_i \varepsilon_i = 0,$$

azaz:

$$\sum \delta w_i (\log w_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i) = 0, \quad (23)$$

hol a δw_i variációkat egymástól függetleneknek tekintve, kapjuk annak feltételeként, hogy az egyenlet minden δw_i -nél zérus legyen:

$$\log w_i + 1 + \alpha + \beta \varepsilon_i = 0.$$

Ebből:

$$w_i = e^{-1-\alpha} \cdot e^{-\beta \varepsilon_i} = A e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (24)$$

Ha a molekulák energiája nem függ az elemi tartományoktól, azaz $\varepsilon_i = \text{konst.}$, az előbb tárgyalt egyenletes eloszlás esetéhez jutunk vissza.

Az (24) egyenlet által meghatározott energiaeoszlás a MAXWELL-féle eloszlásnál általánosabb eloszlás: a MAXWELL-BOLTZMANN-féle eloszlás. Ha ε_i egy gázmolekula kinetikai energiája, akkor a közönséges MAXWELL-féle sebességeloszlásra jutunk, általános esetben azonban az ε_i potenciális és kinetikai energiát is jelenthet.

Az A és β állandókat a mellékfeltételek és a thermodynamika második főtételének tekintetbevételével határozzuk meg.

(4) és (24) egyenletek szerint fennáll:

$$\sum w_i = A \sum e^{-\beta \varepsilon_i} = 1. \quad (25)$$

Másrészt (21) és (24) szerint:

$$E = N \sum \varepsilon_i w_i = N A \sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}. \quad (26)$$

Behelyettesítve az entrópia (16) egyenlet által megadott kifejezésébe (24)-ből w_i értékét:

$$\begin{aligned} S &= -kN \sum w_i \log w_i = -kN \sum w_i (\log A - \beta \varepsilon_i) = \\ &= -kN \log A + k\beta N \sum \varepsilon_i w_i. \end{aligned}$$

A második tagot átalakítva (26), az elsőt (25) szerint:

$$S = kN \log \sum e^{-\beta \varepsilon_i} + k\beta E. \quad (27)$$

A thermodynamika szerint az entrópia definíciója:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + dA}{T}, \quad (28)$$

hol dQ a T abszolút hőmérsékleten felvett hőmennyiséget, dA a külső erők ellen végzett munkát jelenti.

(28) szerint fennáll:

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}. \quad (29)$$

Az entrópia számára talált (27) értéket felhasználva, lesz:

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{\partial S}{\partial \beta} \cdot \frac{\partial \beta}{\partial E} = -kN \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\beta \varepsilon_i}}{\sum e^{-\beta \varepsilon_i}} \frac{d\beta}{dE} + k \left\{ \frac{d\beta}{dE} \cdot E + \beta \right\} = \\ &= -kE \frac{d\beta}{dE} + kE \frac{d\beta}{dE} + k\beta. \end{aligned}$$

Tehát végre:

$$\frac{1}{T} = k\beta,$$

honnan a β állandó számára kapjuk:

$$\beta = \frac{1}{kT}. \quad (30)$$

Az eloszlás β ez értékével lesz:

$$w_i = A e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \frac{e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}. \quad (31)$$

Az összenergia lesz:

$$E = N \sum \varepsilon_i w_i = N \frac{\sum \varepsilon_i e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}}. \quad (32)$$

Az entrópia (27) alatti kifejezésébe β értékét beírva kapjuk:

$$S = \frac{E}{T} + kN \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (33)$$

Sokszor célszerű az energiát és az entrópiát más thermodynamikai függvények segítségével kifejezni. Így célszerű sokszor a szabad energiát az

$$F = E - TS = -kNT \log \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (34)$$

egyenlettel bevezetni. Vagy a

$$\phi = -\frac{F}{T} = kN \log \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} \quad (5)$$

egyenlettel definiált thermodynamikai függvényt.

Az energia és entrópia F és ϕ által a következő egyszerű módon fejezhető ki:

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = T^2 \frac{\partial \phi}{\partial T}, \quad (36)$$

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \phi + T \frac{\partial \phi}{\partial T}. \quad (37)$$

Egy rendszer thermodynamikai viselkedésének meghatározása mindig a

$$Z = \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}. \quad (38)$$

összeg (úgynevezett fázisösszeg) kiszámítására van visszavezetve.

Ebben a fejezetben láttuk, hogy a maximális entrópiának megfelelő egyensúlyi állapotban az állapoteloszlást és a rendszer makroszkopikus, thermodynamikai állapotát hogyan határozhatjuk meg. Az egyensúlyi állapotnak megfelelő eloszlás meghatározása aránylag igen egyszerű eljárásokkal a rendszerek igen általános osztályára sikerül, e módszerek kifejtése képezi a statisztikai mechanika tárgyát. Sokszor a statisztikai mechanika megjelölést szűkebb értelemben csak ama módszerek megjelölésére használják, melyeket MAXWELL és BOLTZMANN nyomán főképp GIBBS foglalt rendszerbe és melyekkel még külön foglalkozni fogunk.

A kinetikus gázelmélet is lényeges statisztikai, valószínűségi elemet tartalmaz, így alapvető feltevésében a molekulák ütközésére vonatkozólag. A kinetikai gázelmélet módszerei egyrészt általánosabbak, mint a statisztikai mechanikáé, mert nemcsak egyensúlyi állapotokra vonatkoznak, hanem olyanokra is, melyekben a gáz thermodynamikai állapota változik. De keresztlövetük igen egyszerű esetekben is nagy nehézségekbe ütközik, amint arról a belső sűrűlódás, hővezetés pontosabb elmélete tanuskodik. Egyensúlyi, stacionárius esetekben a statisztikai mechanika módszerei sokkal hatásosabbaknak bizonyulnak.

2. §. A Hamilton-féle kanoni egyenletek és a Liouville-féle tétel.

A mechanika alapegyenletei szabad pontok esetében derékszögű koordináták alkalmazásával:

$$\begin{aligned} m_i \ddot{x}_i &= X_i, \\ m_i \ddot{y}_i &= Y_i, \\ m_i \ddot{z}_i &= Z_i, \end{aligned} \quad i = 1, 2, \dots, k, \quad (1)$$

hol m_i a pontok tömegeit, x_i koordinátáit, X_i, \dots a rá ható erőket jelenti.

Tegyük fel, hogy az erők potenciállal bírnak, azaz létezik a koordináták oly $E_p(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_k, y_k, z_k)$ függvénye, melynek negatív előjellel vett parciális deriváltjai a megfelelő erőkomponensekkel egyenlők:

$$X_i = -\frac{\partial E_p}{\partial x_i}, \quad Y_i = -\frac{\partial E_p}{\partial y_i}, \quad Z_i = -\frac{\partial E_p}{\partial z_i}.$$

Vezessük be a kinetikus energia:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2)$$

sebességkomponensek szerinti parciális deriváltjait, az «impulsus» komponenseit:

$$\begin{aligned} \frac{\partial E_k}{\partial \dot{x}_1} &= m_1 \dot{x}_1 = p_1, \\ \frac{\partial E_k}{\partial \dot{y}_1} &= m_1 \dot{y}_1 = p_2, \\ &\dots \dots \dots \\ \frac{\partial E_k}{\partial \dot{z}_k} &= m_k \dot{z}_k = p_{3k}. \end{aligned} \quad (2)$$

Ezeket folytatólag $p_1, p_2, \dots, p_i, \dots, p_{3k}$ -val jelöljük és hasonlóan a koordinátákat is $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_k, y_k, z_k$ helyett folytatólag $q_1, q_2, q_3, q_4, q_5, q_6, \dots, q_{n-2}, q_{n-1}, q_n$ -el jelöljük, hol $n = 3k$.

Vezessük be a kinetikus és potenciális energia összegét:

$$H = E_k + E_p. \quad (3)$$

Ekkor (1) mozgásegyenleteink (2) és (3) tekintetbe vételével következő alakban írhatók:

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad (4)$$

mert a kinetikus energia nem függ a koordinátáktól és így $\frac{\partial E_k}{\partial q_i} = 0$, tehát $\frac{\partial E_p}{\partial q_i}$ helyébe $\frac{\partial (E_k + E_p)}{\partial q_i} = \frac{\partial H}{\partial q_i}$ írható. Másrészt fennáll p_i és q_i jelentése szerint:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2) = \sum \frac{p_i^2}{2m_i} \quad (5)$$

és továbbá

$$\frac{\partial E_k}{\partial p_i} = \frac{p_i}{m} = \dot{q}_i.$$

A potenciális energia nem függ a sebességektől és az impulzusoktól, tehát egyenletünk így is írható:

$$\frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}. \quad (4a)$$

A (4) és (4a), $2n$ egyenletből álló rendszer (1) helyett meghatározza a k számú pontból álló rendszer mozgását. A mozgási egyenleteknek ezt az alakját a HAMILTON-féle kanoni egyenleteknek nevezik. Ez egyenletek érvényessége sokkal nagyobb körre terjed ki, mint amelyre levezetésünk vonatkozik. Ha a rendszer pontjai között kényszerfeltételek állanak fenn, pl. j számú $\varphi_i(x_1 y_1 z_1 \dots x_k y_k z_k) = 0$ alakú egyenlet, q_1, q_2, \dots, q_n tetszőszerinti általános koordinátákat jelentenek, azaz oly paramétereket, melyek segítségével a pontok koordinátái egyértelműen meghatározhatók:

$$\begin{aligned} x_i &= x_i(q_1 \dots q_n), \\ y_i &= y_i(q_1 \dots q_n), \\ z_i &= z_i(q_1 \dots q_n), \end{aligned}$$

hol $n = 3k - j$, ha a kényszeregyenletek egymástól függetlenek; és p_i jelenti a megfelelő momentumokat, melyeket a $p_i = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{q}_i}$ egyenletek definiálnak, akkor e $2n$ számú q_i, p_i változókra is fennállanak a kanoni egyenletek.

A rendszer mechanikai állapotai, melyeket $2n$ változó, az n általános koordináta és az n általános impulzus határoz meg, egy $2n$ dimenziós sokaságot, az úgynevezett fázisteret képezik, melyre előnnyel vihetjük át a geometria fogalmait és szólásmódjait. A sokaságnak $2n$ általános koordináta által meghatározott elemét a sokaság egy pontjának nevezzük, ama pontok összességét, melyek koordinátái egy egyenletet elégítenek ki, egy $2n - 1$ dimenziós, melyek k számú független egyenletet, $2n - k$ dimenziós «felületnek» nevezzük. Azoknak a pontoknak az összességét, melyek koordinátáit,

mint *egy* független paraméter függvényeit állíthatjuk elő, görbének nevezzük. A távolság, szög, térfogat fogalmainak definiálására az analitikus geometria megfelelő fogalmait akként általánosítjuk, hogy három változó helyébe $2n$ változót teszünk, így két pont «távola» a két pont megfelelő koordinátái különbségeinek négyzetei összegéből vont négyzetgyök stb.

A mechanikai rendszernek az időben egymást követő állapotai egy görbét, a rendszer «pályáját» vagy a fázisgörbét képezik a fázistérben. Ezek a görbék egymást a fázistérben sehol sem metszhetik. Ugyanis, ha egy pontban két ily görbe egymást metszené, az azt jelentené, hogy az általános koordináták és impulzusok a rendszer mozgását egyértelműen nem határozzák meg, mert megadott koordináták és impulzusokból a rendszer többféle állapota következik. Amennyiben feltesszük, hogy a helyzet és az impulzusok a rendszer mozgását egyértelműen determinálják, amire összes tapasztalataink utalnak, a fázisgörbék metszését ki kell rekeszteniünk.

Egy mechanikai rendszer mozgására vonatkozólag a statisztikai mechanikában nagy fontossággal bír egy tétel, mely érvényes minden olyan rendszerre, melyek mozgását kanonikus egyenletek határozzák meg.

Vegyük tekintetbe azokat a rendszereket, melyek kezdeti állapotai a fázistér egy $2n$ dimenziós elemi tartományában vannak. E δS tartomány térfogatán egy $2n$ dimenziós derékszögű parallelepipedon térfogatát értjük, melynek élei, $\delta q_1, \dots, \delta p_n$, a koordináta-tengelyekkel párhuzamosak. Tehát:

$$\delta S = \delta q_1 \delta q_2 \dots \delta q_n \delta p_1 \delta p_2 \dots \delta p_n. \quad (6)$$

Megszerkesztve a tartomány minden pontján át a kezdeti helyzetnek megfelelő pályát, a tartomány minden pontjának T idő múlva egy más pont fog megfelelni, amely pontok egy szintén $2n$ dimenziós $\delta S'$ tartományt fognak alkotni. A két tartomány pontjai egymással kölcsönösen egy-egyértelmű vonatkozásban vannak.

Ekét tartományra vonatkozik LIOUVILLE tétele, mely szerint a két tartomány térfogata egymással megegyezik, azaz ama rendszerek összesége, melyek egy bizonyos időben a fázistér egy $2n$ dimenziós tartományát kitöltik, a mozgás folytán T idő múltán egy oly tartományt fognak kitölteni, melynek térfogata az eredeti tartomány térfogatával megegyezik.



26. ábra.

Ezt formulák segélyével úgy fejezhetjük ki, hogy fennáll:

$$\delta S = \delta S'$$

avagy:

$$\frac{d}{dt} \delta S = 0. \quad (7)$$

A δS nem változik az időben, ha $\log \delta S$ is változatlan, elég tehát $\log \delta S$ változatlanságát kimutatni:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \log \delta S &= \frac{1}{\delta S} \cdot \frac{d\delta S}{dt} = \\ &= \frac{1}{\delta q_1 \dots \delta p_n} \left\{ \sum_i \delta q_1 \delta q_2 \dots \frac{d\delta q_i}{dt} \dots \delta q_n \delta p_1 \dots \delta p_n + \right. \\ &\quad \left. + \sum_i \delta q_1 \dots \delta q_n \delta p_1 \dots \frac{d\delta p_i}{dt} \dots \delta p_n \right\} \end{aligned} \quad (8)$$

$$\frac{d}{dt} \log \delta S = \sum_i \left\{ \frac{1}{\delta q_i} \frac{d\delta q_i}{dt} + \frac{1}{\delta p_i} \frac{d\delta p_i}{dt} \right\}. \quad (9)$$

A (4a) kanoni egyenletekbe $q_i + \delta q_i$ -t téve q_i helyébe és a H függvényt q_i környezetében hatványsorba fejtvé és a lineárisnál magasabb tagokat elhagyva, kapjuk:

$$\frac{d}{dt} (q_i + \delta q_i) = \frac{\partial H(q_i + \delta q_i)}{\partial p_i} = \frac{\partial H}{\partial p_i} + \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \delta q_i,$$

ebből, tekintetbe véve (4a)-t, lesz:

$$\frac{d}{dt} (q_i + \delta q_i) - \frac{dq_i}{dt} = \frac{d}{dt} \delta q_i = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \delta q_i,$$

tehát:

$$\frac{1}{\delta q_i} \frac{d\delta q_i}{dt} = \frac{\partial^2 H}{\partial q_i \partial p_i} \quad (10)$$

és analog módon a (4) egyenletek tekintetbevételével:

$$\frac{1}{\delta p_i} \frac{d\delta p_i}{dt} = - \frac{\partial^2 H}{\partial p_i \partial q_i}. \quad (11)$$

Ezért az (8) egyenlet jobboldalában levő összeg minden tagja eltűnik, azaz:

$$\delta S = \text{konstans}.$$

A LIOUVILLE-féle tétel a fázistér $2n$ dimenziós tartományaira vonatkozik és általában nem igaz egy kisebb dimenziós számú tar-

tományra. Így ha azokat a rendszereket vesszük tekintetbe, melyek energiája ugyanakkora, amelyek tehát a fázistér egy $2n-1$ dimenziós felületén a

$$H(q_1, \dots, q_n, p_1, \dots, p_n) = \text{konst.}$$

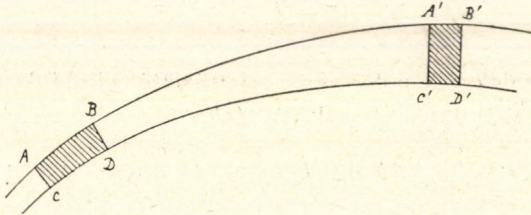
«energiafelületen» vannak, akkor nem fog fennállani az a tétel, hogy az energiafelület egy $(2n-1)$ dimenziós tartománya egy ugyanakkora tartományba megy át. Ennek belátására vegyünk tekintetbe két E_0 és $E+dE_0$ konstans energiának megfelelő felületet. Ekkor LIOUVILLE tétele szerint, ha δf -el jelezzük az energiafelület egy elemi tartományát és δn -el a két energiafelület «távolát», állandó lesz a következő kifejezés:

$$\delta f \cdot \delta n = \text{konst.} \quad (12)$$

Osztva a szintén konstans δE -vel, ez a feltétel így is kifejezhető:

$$\frac{\delta f}{\frac{\partial E}{\partial n}} = \frac{\delta f}{|\text{grad } E|} = \text{konstans.} \quad (13)$$

Egy egyszerű példán szemléltethetjük a viszonyokat. Ha egy pont egy egyenesben mozog, akkor fázistere kétdimenziós, energia-



27. ábra.

felülete egydimenziós és egy síkon feltüntethető. Felrajzolunk két energiagörbét. LIOUVILLE tétele szerint a kétdimenziós $ABCD$ tartomány egyenlő az $A'B'C'D'$ tartománnyal és nem az AB az $A'B'$ -vel.

A LIOUVILLE-féle tétel egy feltételt szab ki az egyenlő valószínűségű tartományok megállapítására. Ugyanis egy mechanikai rendszer amaz állapota, mely egy kezdő állapotból szükségszerűen következik, ugyanolyan valószínűséggel bír, mint a kezdő állapot és LIOUVILLE tétele szerint minden tartománya a fázistérnek a mozgás folytán vele egyenlő térfogatú tartományba megy át. Ezért az egyenlő valószínűségű tartományok egyenlő térfogatúak.

A LIOUVILLE-féle tétel az alapegyenletek kanoni alakja esetében érvényes és így általában nem volna érvényes, ha például impulzusok helyett az általános sebességi komponenseket alkalmaznók. Speciális esetben, mint például az ideális gázok esetében derékszögű koordináták alkalmazásával az impulzusok és sebességek arányosok és így a fázistér helyett a koordináta-sebességtér is alkalmazható.

3. §. Ideális gázok állapotegyenlete és specifikus hője.

Hogy az ideális gázok állapotegyenletéhez eljussunk, a szabad energiának az 1. §. (34) számú kifejezéséből fogunk kiindulni:

$$F = -kNT \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (1)$$

Elég magas temperaturánál, mikor az összeg tagjai az egyik elemi tartománytól a másikig igen kevésé változnak, az összeg helyett integrált írhatunk. Legyen τ egy elemi tartomány, melyet meghatározott nagyságúnak választunk és $d\Omega = dq_1 dq_2 dq_3 dp_1 dp_2 dp_3$ a fázistér egy makrodifferenciálja, mely sokszor kisebb, mint τ , akkor az összeg a következő integrállal lesz egyenlő:

$$\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} = \int \frac{d\Omega}{\tau} e^{-\frac{\varepsilon}{kT}}. \quad (2)$$

Ha a molekulák potenciális energiájától eltekintünk, a pontoszerűnek felvett molekulák energiája lesz:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2) = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} m (u^2 + v^2 + w^2), \quad (2')$$

hol ε_0 a molekulák belső energiája, u, v, w a sebesség, p_1, p_2, p_3 az impulzus komponensei. Tekintetbe véve, hogy: $\iiint dq_1 dq_2 dq_3 = V$ az edény térfogata, melyet a gáz betölt, az összeg lesz:

$$\begin{aligned} \frac{V}{\tau} \iiint_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} e^{-\frac{1}{2mkT} (p_1^2 + p_2^2 + p_3^2)} dp_1 dp_2 dp_3 &= \\ = \frac{V}{\tau} e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \left(\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{p^2}{2mkT}} dp \right)^3. \end{aligned} \quad (3)$$

Ez az integrál ilyen típusú, mint (lásd 25. oldalon):

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-ax^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{a}},$$

hol :

$$\alpha = \frac{1}{2mkT}.$$

Ennek tekintetbevételével összegünk és ezzel a szabad energia a következő alakot veszi fel:

$$F = -kNT \log \left\{ \frac{V}{\tau} (2m\pi kT)^{3/2} \right\} + N\epsilon_0, \quad (4)$$

hol $N\epsilon_0$ a gáz molekuláinak belső energiája.

A szabad energia ismeretével az állapotegyenlet könnyen felállítható.

A szabad energia thermodynamikai definíciója szerint:

$$F = E - TS$$

és ebből teljes differenciálja:

$$dF = dE - TdS - SdT.$$

Felhasználva az entrópia megváltozására a következő kifejezést:

$$dS = \frac{dE + pdV}{T},$$

hol p a gáz nyomása,

$$dF = -SdT - pdV.$$

Amiből:

$$-\frac{\partial F}{\partial V} = p \quad (5)$$

egyenlet lesz az állapotegyenlet. Behelyettesítve a szabad energia fent talált kifejezését, kapjuk:

$$p = \frac{kNT}{V}, \text{ azaz } pV = kNT, \quad (6)$$

hol N a molekulák száma 1 gramm tömegben, ha V a specifikus térfogat. Ezzel az egyenlettel már a 15. oldalon találkoztunk, a további tárgyalást illetőleg oda utalunk.

A gáz energiája számára kapjuk:

$$E = F - T \frac{\partial F}{\partial T} = \frac{3}{2} NkT + E_0. \quad (7)$$

Az ideális gáz energiája csupán a temperaturától függ és vele arányos. Ha a gázzal hőt, azaz bizonyos energiát közlök, úgy, hogy a hő nem fordítatik munkavégzésre, tehát például állandó tér-

fogaton veszi fel a gáz, akkor a specifikus hő állandó térfogaton lesz:

$$c_v = \frac{dE}{dT} = \frac{3}{2} Nk, \quad (8)$$

vagy, ha μ molekulasúllyal mindkét oldalt szorzunk és tekintetbe vesszük, hogy μN az AVOGADRO-féle szám és $\mu Nk = R$, hol R az univerzális gázállandó, $R = 8,315 \cdot 10^7 \frac{\text{erg}}{\text{grad}}$ lévén,

$$\mu c_v = \frac{3}{2} R. \quad (9)$$

Átszámítva kalóriákba, mivel a hő mechanikai æquivalense:

$$1 \text{ cal} = 4,184 \cdot 10^7 \text{ erg}$$

$$\mu c_v = 2,981 \text{ cal}$$

az egyatomú gázok úgynevezett atom- illetőleg molekulahője.

A thermodynamikában ismert tétel szerint fennáll az állandó nyomásnál és állandó térfogatnál vett specifikus hőkre vonatkozólag a következő összefüggés:

$$\mu (c_p - c_v) = R, \quad (10)$$

amiből (8) tekintetbe vételével:

$$\mu c_p = \frac{3}{2} R + R = \frac{5}{2} R, \quad (11)$$

azaz (9) és (11) szerint:

$$\frac{c_p}{c_v} = \frac{5}{3}, \quad (12)$$

az egyatomú gázok esetében, ami a tapasztalattal jó megegyezésben is van.

A MAXWELL-féle sebességeloszlást az 1. §. (31) egyenlet szolgáltatja. N -el való szorzás után az i -ik elemi tartományban levő molekulák számára kapjuk:

$$N_i = N w_i = N \frac{e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}}. \quad (13)$$

A MAXWELL-féle sebességeloszlás szokásos kifejezését (I. fejezet 2. §. (76) egyenlet) megkapjuk, ha bevezetjük a

$$dQ = dx dy dz dp_1 dp_2 dp_3 = m^3 dx dy dz du dv dw$$

tartományt. Ez feltevésünk szerint $\frac{dQ}{\tau}$ elemi tartományt tartalmaz.

A molekulák száma a $d\Omega$ tartományban lesz:

$$w_i \frac{d\Omega}{\tau} = \frac{N e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} \frac{d\Omega}{\tau}}{e^{-\frac{\varepsilon_0}{kT}} \cdot \frac{V}{\tau} \cdot (2m\pi kT)^{3/2}} = \quad (14)$$

$$= \frac{N}{V} \cdot (2\pi m kT)^{-3/2} m^3 \cdot e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} dx dy dz,$$

felhasználva az energia és az összeg számára (2') (3) egyenletekben megadott kifejezéseket. $\frac{N}{V} = \nu$ a térfogategységben levő molekulák száma, tehát ha a $dx dy dz du dv dw$ tartományban levő molekulák számát νf -el jelöljük, f számára kapjuk:

$$f = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} \quad (15)$$

meg egyezésben a sebességeloszlás számára az első rész 2. §-ban talált kifejezéssel.

4. §. Rendszerek kanoni sokaságának bevezetése.

A megelőző fejezetekben egy számos, N számú molekulából álló rendszer thermodynamikai jellemző függvényeit állapítottuk meg az egyensúlynak megfelelő, a molekulák eloszlásának maximális valószínűsége által jellemzett állapotában. A rendszert az összenergia és bizonyos külső paraméterek, mint például a térfogat megadása által határoztuk meg. Ebben az egyensúlyi állapotban a molekulák eloszlását a fázistér elemi tartományaira II. 1. §. (31) egyenlete adta meg. Azt is láttuk, hogy ha a molekulák száma nagy (77 oldal), a maximális valószínűségnek megfelelő állapoteloszlás az esetek túlnyomó számában meg van valósítva. Egy ily egyensúlyi állapotban levő rendszerben vizsgálva a molekulák eloszlását az energia különböző fokaira, ideális gázok esetében a MAXWELL-féle eloszlást kaptuk, mely szerint egy bizonyos középső energiával bíró molekulák a legszámasabbak, megfelelően az eloszlási görbe maximumának.

Amint egy rendszer egyes molekuláinak eloszlását vizsgálhatjuk a molekulák fázisterének különböző tartományaira, vagy az energia különböző fokaira vonatkozólag, akkor tekintetbe vehetünk egy rendszert, mely az előbb tárgyalt rendszer (tehát például

egy v térfogatú edénybe zárt N számú molekulából álló gáz), számos: \mathfrak{N} számú példányából áll és vizsgálhatjuk e rendszerek eloszlását az \mathfrak{O} $6N$ dimenziós fázissterük elemi tartományaira. E felfogásban a molekula helyébe az egész rendszer, a hatdimenziós fázis-tér helyébe a $6N$ dimenziós fázis-ter lép, az elemi tartományok a LIOUVILLE-féle tétel értelmében egyenlő nagyságnak veendőek.

Ha az egyes rendszerek energiájára nem teszünk megszorítást, csak annyiban, hogy az összes rendszerek energiája és így az egy rendszerre átlagban eső energia is megadott érték legyen, akkor az \mathfrak{N} rendszer állapotai által meghatározott fázispontok a $6N$ dimenziós tér egy $6N$ dimenziós tartományában fognak eloszlani. Egy ily eloszlást, ha az a maximális valószínűségnek megfelel, kanoni eloszlásnak nevezünk. Megvalósítva gondolhatunk egy kanoni eloszlást, ha egy rendszer \mathfrak{N} példányát úgy gondoljuk megadva, hogy energia az egyikből a másikkra átmehessen, ellenben az \mathfrak{N} rendszer a többi rendszerektől thermikusan el van szigetelve.

Meggondolásaink az 1. §-ban változatlanul alkalmazhatók rendszerünkre, csak N , a molekulák száma helyébe \mathfrak{N} , a rendszerek száma, és ϵ_i , egy molekula energiája a hatdimenziós fázis-ter az i -dik tartományában, helyébe E_i , a rendszer energiája a $6N$ dimenziós fázis-terben teendő.

Az eloszlás sűrűsége lesz:

$$w_i = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}, \quad (1)$$

a kanoni sokaság szabad energiája:

$$F_k = -\mathfrak{N}kT \log \sum e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (2)$$

Az egyes elemi tartományokban levő rendszerek energiája igen különböző értékeket fog felvenni és thermodynamikai állapota sem fog a T temperaturának megfelelő állapotnak megfelelni. De később ki fogjuk mutatni, hogy a rendszerek túlnyomó száma ugyanakkora energiával fog bírni, azaz a MAXWELL-féle eloszlásnak megfelelő eloszlás igen éles maximummal bír, annyira, hogy középértékek képzésénél elegendő csakis a maximális valószínűségnek megfelelő energiával bíró rendszereket tekintetbe venni. E rendszerek túlnyomó része pedig az ugyanakkora energiához tartozó egyensúlyi állapotban lesz, melynek thermodynamikai függvényeit eszerint a kanoni sokaság thermodynamikai függvényeiből megkaphatjuk, ha azokat a rendszerek számával, \mathfrak{N} -el osztjuk. Az egyes rendszer thermodynamikai álla-

potát jellemezzük az által, hogy megadjuk azt, hogyan viselkedik egy ily rendszer átlagban. E szerint egy thermodynamikai egyensúlyban levő rendszer szabad energiája lesz:

$$F = -kT \log \sum e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (3)$$

míg előbb találtuk:

$$F = -NkT \log \sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}}. \quad (1. \S, 34)$$

Összehasonlítva a két formulát, azt látjuk, hogy (3)-ban N elmaradt, de a molekula energiája ε_i helyébe E_i , a rendszer energiája lépett. E két formula teljesen megegyezik egymással, ha mint eddig mindig feltettük, N megkülönböztethető molekulából áll a rendszer. Ekkor ugyanis a rendszer fázistere az egyes molekulák fázistereinek kombinációiból áll. Ugyanis, ha a rendszer fázistérének egy tartományában van, akkor az első molekula az \hat{o} hatdimenziós fázistérének i_1 , a második az \hat{o} ugyancsak hatdimenziós fázistérének i_2, \dots , végre az N -edik molekula az i_N -ik tartományában van. A rendszer energiája, ha az egyes molekulák kölcsönös energiája nem jön számításba, a molekulák energiáinak összegével egyenlő:

$$E_i = \varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N}.$$

A rendszer összes elemi tartományait és az azokhoz tartozó energiákat megkapjuk, ha az i_j elemi tartományok valamennyien összes lehető értékeiket egymástól függetlenül felvesszük. Ezért a (3) kifejezés összegében az összes i_j indexekre külön összegezhetünk:

$$\begin{aligned} \sum e^{-\frac{E_i}{kT}} &= \sum e^{-\frac{1}{kT}(\varepsilon_{i_1} + \varepsilon_{i_2} + \dots + \varepsilon_{i_N})} = \sum e^{-\frac{\varepsilon_{i_1}}{kT}} \cdot e^{-\frac{\varepsilon_{i_2}}{kT}} \dots e^{-\frac{\varepsilon_{i_N}}{kT}} = \\ &= \sum e^{-\frac{\varepsilon_{i_1}}{kT}} \cdot \sum e^{-\frac{\varepsilon_{i_2}}{kT}} \dots \sum e^{-\frac{\varepsilon_{i_N}}{kT}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Mivel a molekulák fizikai sajátságai egymással megegyeznek, a tényezők mind azonosak és így fennáll:

$$\sum e^{-\frac{E_i}{kT}} = \left(\sum e^{-\frac{\varepsilon_i}{kT}} \right)^N, \quad (5)$$

amit (3) kifejezésbe betéve, az átmegy 1. §. (34) egyenletébe.

Ez az eljárás mindig helyes, ha egyáltalában módunkban van az egyes molekulákat külön számon tartani. Így például helyes, ha egy szilárd test szabad energiáját számítjuk, hol az egyes molekulák állandó nyugalmi hellyel bírnak, mely a mozgás folytán

is megmarad. Azonban egy megegyező atomokból álló gáznál egyáltalában nincs módunkban a gáz két állapotát megkülönböztetni, melyek csak abban különböznének, hogy két molekula egymással helyet cserélt. Tehát azokat a komplexiókat, melyeknél csak az egyes molekulák fázisterei vannak felcserélve, nem fogjuk külön komplexióknak számítani. Mivel az ilyen permutációk száma $N!$, azaz a STIRLING-féle formula szerint közelítésben $\left(\frac{N}{e}\right)^N$, ezzel kell az (5) egyenlet szorzatainak számát elosztani.

Ennek tekintetbe vételével a szabad energia kifejezése lesz:

$$F = -kT \log \frac{\left(\sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}}\right)^N}{\left(\frac{N}{e}\right)^N} = -NkT \left\{ \log \sum e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} - \log \frac{N}{e} \right\}$$

és az összeg helyébe a 3. §. 4. egyenletének megfelelő értéket téve végre lesz:

$$F = -NkT \log \left\{ \frac{eV}{\tau N} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} + N\epsilon_0. \quad (6)$$

A szabad energiának ez a kifejezése közvetlenül általánosítható különféle gázok keverékeire. Legyen a gáz egy N_1 számú m_1 tömegű molekulából álló, egy N_2 számú m_2 tömegű stb. gázok keveréke. Ekkor csak az egyfajta gázmolekulák permutációja adja ugyanazt a komplexiót, tehát az, amivel elosztunk:

$$N_1! N_2! \dots \sim \left(\frac{N_1}{e}\right)^{N_1} \left(\frac{N_2}{e}\right)^{N_2} \dots \quad (7)$$

Az (5) hatvány kitevője pedig lesz $N_1 + N_2 + \dots$

Ezek tekintetbevételével (6) egyenlet helyett keverékek esetében kapjuk a következő kifejezést:

$$F = \sum \left(-N_i kT \log \left\{ \frac{eV}{\tau N_i} (2\pi m_i kT)^{3/2} \right\} + N_i \epsilon_{0i} \right). \quad (8)$$

A szabad energia az egyes gázok szabad energiájának összegével egyenlő.

Épügy az entrópia is:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\sum N_i k \log \left\{ \frac{e^{5/2} V}{\tau N_i} (2\pi m_i kT)^{3/2} \right\}, \quad (9)$$

az energia:

$$E = F + TS = \sum N_i \left(\frac{3}{2} kT + \epsilon_{0i} \right), \quad (10)$$

az állapotegyenlet:

$$p = - \frac{\partial F}{\partial V} = \frac{kT}{V} \sum N_i. \quad (11)$$

A gázkeverék nyomása a gázok parciális nyomásainak összegével egyenlő. (DALTON-törvénye.)

Hogy a kanonikus eloszlás sűrűsége számára azt a kifejezést megkapjuk, melyet GIBBS alkalmazott, ki először használta szisztematikusan a kanoni sokaságokat, a szabad energia (3) alatti kifejezéséből indultunk ki, amelyet $-kT$ -vel való átosztás után a következő alakban írhatunk:

$$e^{-\frac{F}{kT}} = \sum e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (12)$$

avagy osztva a baloldallal:

$$1 = \sum e^{\frac{F-E_i}{kT}}. \quad (13)$$

Az eloszlás sűrűsége az i -ik tartományban volt (1) egyenlet szerint:

$$w_i = \frac{\mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}} = \frac{e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (14)$$

Az összeget (12) segítségével kifejezve lesz:

$$\frac{\mathfrak{N}_i}{\mathfrak{N}} = w_i = e^{\frac{F-E_i}{kT}}, \quad (15)$$

ami a kanoni eloszlás sűrűsége számára GIBBS által használt kifejezés.

Egy rendszer középenergiája \bar{E} lesz:

$$\bar{E} = \frac{\sum E_i \mathfrak{N}_i}{\sum \mathfrak{N}} = \sum w_i E_i = \frac{\sum E_i e^{-\frac{E_i}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_i}{kT}}}. \quad (16)$$

A kanoni eloszlásra e fejezetben, mint a gázmolekulák MAXWELL-BOLTZMANN féle eloszlásának általánosítására jutottunk rá, úgy hogy egy molekula helyébe egy számos molekulából álló rendszert tettünk. Az út és kiindulási pont, melyet GIBBS használt, az itt követett eljárástól nagy mértékben különbözik; ennek ismertetése képezi a következő fejezetek tárgyát.

5. §. A kanoni és mikrokanoni rendszerek bevezetése Gibbs szerint.

Amint a mechanika tárgyát képezi egy mechanikai rendszer mozgásának és sajátságainak vizsgálata, épügy vizsgálhatók egy számos mechanikai rendszerből álló sokaság sajátságai, tekintet nélkül arra, hogy ily rendszerek vagy rendszerek sokaságai a természetben egyáltalában előfordulnak. Az ilyen vizsgálatok azok, melyek a szorosabb értelemben vett statisztikai mechanika tárgyát képezik. A statisztikai mechanika e szerint az általános mechanika egy részét képezi.

Vegyünk tekintetbe egy mechanikai rendszert, melynek mechanikai állapotát általános koordinátái: q_1, q_2, \dots, q_n és általános impulzusai p_1, p_2, \dots, p_n határozzák meg. A rendszer kinetikai és potenciális energiájának összege a koordináták és impulzusok függvénye:

$$E_k + E_p = H(q_i, p_i).$$

Feltesszük, hogy a külső erők a mozgás folyamán nem változnak és a H az időtől explicite nem függ. A rendszer mechanikai természetét az határozza meg, hogy H milyen függvénye e változóknak. A rendszer mozgását, amint láttuk, a HAMILTON-féle kanoni egyenletek:

$$\frac{dp_i}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial q_i}, \quad \frac{dq_i}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (1)$$

határozzák meg.

A $2n$ dimenziós fázistérben a rendszer egy mechanikai állapotának egy pont felel meg, a rendszernek az idő folyamán a mozgásegyenletek szerint felvett állapotai egy görbét, a rendszer «pályáját» képezik a fázistérben.

Vegyünk tekintetbe egyenlő mechanikai természetű, de különböző mechanikai állapotban levő rendszerek sokaságát. A fázistert felosztjuk egyenlő valószínűségű és a LIOUVILLE-féle tétel szerint egyenlő nagy elemi tartományokra. Az i -ik tartományban levő rendszerek száma legyen \mathfrak{N}_i , \mathfrak{N} az összes rendszerek száma, a fázistér egy:

$$d\Omega = dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$$

tartományában levő rendszerek száma:

$$\frac{\mathfrak{N}_i}{\tau} d\Omega = \frac{\mathfrak{N}_i}{\tau} = \rho d\Omega, \quad (2)$$

hol ρ a térfogategységben levő rendszerek száma, az eloszlás sűrűsége, általában a koordináták, impulzusok és idő függvénye.

A mozgás folyamán az egyes rendszerek helyüket a fázistérben az (1) egyenleteknek megfelelően változtatni fogják és így a rendszerek eloszlása a fázistérben az időben változni fog. Stacionárius akkor lesz az eloszlás, ha a fázistér egy térfogatelemébe dt idő alatt belépő rendszerek száma a kilépő rendszerek számával egyenlő. Vegyünk egy térfogatelemet a fázistérben tekintetbe és rajzoljuk meg pontjainak pályáit. LIOUVILLE tétele szerint dt idő múlva a térfogat átmegy egy ugyanakkora térfogatba. A pontok szukcesszív helyzetei egy csövet töltenek be. Stacionárius eloszlás esetében a sűrűségnek ilyen csövek mentén állandónak kell lennie. Ilyen eloszlásokat a következőkép kaphatunk:

Ha, amint feltettük, $H(q_i, p_i)$ nem függ az időtől explicite, akkor a kanoni egyenletek rendszerének első $2n-1$ egyenletét elosztva az utolsóval, a következő $2n-1$ egyenletet kapjuk:

$$\frac{dp_i}{dq_n} = - \frac{\frac{\partial H}{\partial q_i}}{\frac{\partial H}{\partial p_n}}, \quad \frac{dq_i}{dq_n} = \frac{\frac{\partial H}{\partial p_i}}{\frac{\partial H}{\partial p_n}}; \quad (3)$$

ez egyenletek jobboldala szintén nem függ az időtől explicite, ha H nem függ az időtől, tehát ezek az egyenletek csak a koordinátákat és az impulzusokat tartalmazzák. Az egyenletrendszer integráljai szintén az időtől függetlenek lesznek. Ez integrálok közé tartozik az energia integrál: $H(q_i, p_i) = \text{konst.}$ is. Az integrálok legyenek:

$$\begin{aligned} \varphi_1(q_i, p_i) &= H(q_i, p_i) = c_1, \\ \varphi_2(q_i, p_i) &= \dots = c_2, \\ &\dots \dots \dots \\ \varphi_{2n-1}(q_i, p_i) &= \dots = c_{2n-1}. \end{aligned} \quad (4)$$

Ez integrálok $2n-1$ számú, $2n-1$ dimenziós felületet képeznek, melyek közös része, «metszésvonala» a rendszer pályája a fázistérben.

A kanoni egyenletek utolsó egyenletének:

$$\frac{dq_n}{dt} = \frac{\partial H}{\partial p_n},$$

melyet ily alakban is írhatunk:

$$dt = \frac{dq_n}{\frac{\partial H}{\partial p_n}},$$

hol a jobboldal az időtől független, megoldása megadja a rendszer helyzetének az időtől való függését. A megoldást ily alakban írhatjuk:

$$\varphi_{2n}(q_i, p_i) = c_{2n} + t. \quad (5)$$

Az összes integrálok, melyek az időt nem tartalmazzák a (4) egyenletek által vannak adva, tehát a legáltalánosabb stacionárius eloszlást megkapjuk, ha a sűrűséget, mint ez integrálok tetszésszerűt függvényét vesszük fel:

$$\varrho(p_i, q_i) = F(H, \varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{2n-1}). \quad (6)$$

Ha csak olyan rendszereket veszünk tekintetbe, melyek ugyanakkora energiával bírnak, tehát melyek a $H(q_i p_i) = \text{konst}$ $2n-1$ dimenziós felületen vannak, akkor láttuk (2. §. (11) egyenlet), hogy a mozgás folyamán az energiafelület df tartományai nem maradnak változatlanok, hanem csak $\frac{df}{|\text{grad } E|}$ az, ami változatlanul marad. Stacionárius eloszlást az energiafelületen tehát úgy kapunk, ha felületi sűrűségnek:

$$\sigma(q_i, p_i) = \frac{F(\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_{2n-1})}{|\text{grad } E|} \quad (7)$$

kifejezést választjuk.

A lehetséges stacionárius eloszlások közt egész speciális, de az alkalmazásokban egyedül játszik nagyobb szerepet az az eset, mikor az eloszlás sűrűsége a kanoni rendszer integráljai közül egyedül az energiától függ:

$$\varrho(q_i, p_i) = F(E), \quad (8)$$

$$\sigma(q_i, p_i) = \frac{\text{konst}}{|\text{grad } E|}. \quad (9)$$

A stacionárius, tisztán az energiától függő eloszlások között főképp kettő az, ami nagyobb fontosságra tett szert.

Az egyik a kanoni eloszlás, melyet GIBBS a következő alakban ír:

$$\varrho(q_i, p_i) = e^{\frac{\psi - E}{\theta}}, \quad (10)$$

hol E a rendszer energiája, ψ és θ állandók. θ a kanoni eloszlás jellegét meghatározó modulus, ψ állandó pedig azzal a feltétellel van meghatározva, hogy az egész fázistérre kiterjesztett integrál:

$$\int e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\Omega = 1. \quad (11)$$

Az így axiomatikusan bevezetett kanoni eloszlás megegyezik a 4. §-ban bevezetett eloszlással, melyet az eloszlás maximális valószínűsége jellemzett. A 4. §. 15. egyenlete által jellemzett eloszlás megegyezik a §. 10. egyenlete által bevezetett eloszlással, ha ϕ a szabad energiát, θ modulus pedig $k.T$ -t jelenti, valamint $\varrho = w_i$ -vel. Ez az utolsó feltétel ki van elégítve, ha a valószínűség elemi tartománya τ az egység, különben pedig $\varrho = \frac{w_i}{\tau}$ a térfogategységben levő rendszerek számának viszonya az összes rendszerek számához. A quantumelméletre való tekintettel, hol az elemi tartománynak közvetlen fizikai jelentőséget tulajdonítunk, nem választjuk τ -t az egységnek és (10) egyenletünket így alakban írjuk:

$$w_i = \varrho \tau = e^{\frac{\psi - E}{\theta}}. \quad (10 a)$$

A (11) egyenlet pedig a 4. §. (13) egyenletével egyezik meg, ha az exponenciális kifejezés oly lassan változik elemi tartományonként, hogy az összeg helyett integrált írhatunk.

GIBBS kimutatja, hogy a kanoni eloszlású rendszerek úgy viselkednek, mint thermodynamikai egyensúlyban levő rendszerek, ha a modulust a temperaturával arányosnak vesszük.

Egy másik nevezetes eloszlás a mikrokanoni eloszlás, melynél ϱ mindenütt zérus, kivéve két E és $E + dE$ nagyságú energia által jellemzett felület közt, melyek közt ϱ állandó. Ez az eloszlás helyettesíthető egy felületi eloszlással, amelynél a felületi sűrűség:

$$\sigma = \frac{\text{konst}}{|\text{grad } E|}. \quad \text{A kanoni eloszlású rendszer fel-$$

bontható mikrokanoni rendszerek összességére, mert konstanshoz tartozó energiafelületek egymást nem metszik a fázistérben.

A mikrokanoni rendszerek összefüggésbe hozhatók a BOLZMANN által bevezetett és ergodikus-nak nevezett rendszerekkel. BOLZMANN ergodikusnak nevez egy rendszert, mely magára hagyva, állandó energiával mozog és az energiafelület minden pontján áthalad. Az ergodikus rendszereknek nevezetes sajátosságai vannak, úgy hogy a kinetikai elmélet számos következtetésének alapját képezte az ergodhypothesis, azaz az a feltevés, hogy a magukra hagyott, a környezettől elszigetelt rendszerek ergodikusak.

Az ergodikus rendszerek nevezetes sajátossága, hogy a különböző kezdeti állapotoknak megfelelő, de ugyanakkora energiával bíró pályák azonosak és csupán abban különböznek egymástól, hogy ugyanazon a ponton különböző időpontban haladnak át, tehát a kanoni egyenletek (4) és (5) alatti megoldásai puszt-

tán a c_{2n} konstansban különböznek. Ebből következik, hogy a molekulák mechanikai állapotától függő valamely $\varphi(q_i, p_i)$ függvény középértéke, képezve a rendszer egymást követő állapotaira, nem fog függni attól, hogy mely kezdeti állapotból kiinduló rendszerre képezzük. A középértéket a következő egyenlet definiálja:

$$\overline{\varphi(q_i, p_i)}^t = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\int_{-T}^T \varphi(q_i, p_i) dt}{\int_{-T}^T dt} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{2T} \int_{-T}^{+T} \varphi(q_i, p_i) dt. \quad (12)$$

Másrészt ugyanezt a középértéket kell kapnunk, ha a rendszereket pályájuk mentén egyenletesen elosztjuk, azaz az egyenlő energiájú rendszerek oly sokaságát vesszük tekintetbe, melyek a közös pályán egyenlő időközökben elfoglalt távolokban következnek egymásra és ezekre a rendszerekre képezzük a középértéket. Az így képezett középérték lesz, tekintetbe véve, hogy az egyetlen stacionárius, tisztán az energiától függő eloszlás, melyen rendszerek csak az energiafelületen vannak, a mikrokanoni eloszlás:

$$\overline{\varphi(q_i, p_i)}^f = \frac{\int \varphi(q_i, p_i) \sigma \cdot df}{\int df}; \quad (13)$$

kiterjesztve az energiafelületre. A fentiek szerint:

$$\overline{\varphi(q_i, p_i)}^t = \overline{\varphi(q_i, p_i)}^f. \quad (14)$$

Ergodikus rendszereknél a koordináták és impulzusok valamely függvényének középértéke, képezve azt egyetlen rendszer különböző időbeli állapotai szerint, egyenlő a fázisteret, illetőleg energiafelületet a stacionárius eloszlásnak megfelelően betöltő rendszerekre képezett középértékével.

Ergodikus rendszerekre példát ad bármely rendszer, melynek állapotát egy koordináta és egy impulzus határozza meg. Ennek fázistere kétdimenziós, az energiafelület egydimenziós, melyet a rendszer úgy fut be, hogy minden pontján átmegy.

Azonban oly rendszereknél, melyek energiafelülete két vagy többdimenziós, nem sikerült ergodikus rendszerekre példát adni. Sőt újabban kimutatták,¹ hogy ergodikus rendszerek ezekben az esetben nem is létezhetnek. Ugyanis egy matematikai tétel sze-

¹ PLANCHERELL: Ann. d. Phys, 42, p. 1061. 1913.

ROSENTHAL: Ann. d. Phys, 42, p. 796. 1913.

rint azok a görbék, melyek egy felület minden pontján áthaladnak, szükségképpen metszik önmagukat. Ellenben a fázistérben a rendszer pályája önmagát nem metszheti. Ezért általában ergodikus rendszerek nem is létezhetnek és a kétféle középérték egyenlősége nem is alapítható az ergodhypothesisre. Újabban kísérletek történtek az ergodhypothesis helyettesítésére egy más feltevessel, az úgynevezett quasiergodhypothesis-sel, mely csak azt követeli, hogy a rendszer minden ponthoz tetszés szerint közel jőjjön, és az energiafelület egyenlő tartományokban ugyanannyi ideig tartózkodjék. Azonban az egész kérdés még korántsem tekinthető tisztázottnak és nem is sikerült megállapítani a kétféle középérték egyenlőségének szükséges és elégséges feltételeit.

Amennyiben az ergodhypothesis vagy a (14) egyenlet fennáll, a mikrokanoni rendszert megvalósítják egy ugyanazon, a környezettől thermikusán elszigetelt rendszer különböző időben elfoglalt állapotai.

6. §. Kanoni rendszerek egyensúlya.

GIBBS szerint egy testet azzal jellemezzük, hogy megadjuk azt a kanoni sokaságot, melyhez a rendszer tartozik és ebből következtetünk a test thermodynamikai viselkedésére. A kanoni sokasághoz való tartozás nem határozza ugyan meg az individuális test viselkedését egyértelműen, hanem csak átlagos viselkedését, amelyet az esetek túlnyomó számában elvárhatunk. Ez az eljárás hasonlít ahhoz, amelyet akkor követünk, ha egy egyedet azáltal jellemezzük, hogy megadjuk, hogy az egyedek mily osztályához tartozik, pl. egy tehén tejelő képességére következtetünk abból, hogy az bizonyos fajtához tartozik.

Hogy a kanoni eloszlás jellemző állandóinak jelentőségét megállapíthassuk, vegyük tekintetbe a rendszerek két kanoni sokaságát. Az egyik sokaság rendszereinek mechanikai állapotát határozza meg $2n_1$ számú koordináta és impulzus, a másikéit $2n_2$. A fázisterek ennek megfelelően $2n_1$, ill. $2n_2$ dimenziósak. Az eloszlás sűrűsége az i -ik, illetőleg k -ik elemi tartományban lesz:

$$\frac{\mathfrak{N}_i^{(1)}}{\mathfrak{N}^{(1)}} = w_i^{(1)} = e^{\frac{\psi^{(1)} - E_i^{(1)}}{\theta_1}}, \quad (1)$$

$$\frac{\mathfrak{N}_k^{(2)}}{\mathfrak{N}^{(2)}} = w_k^{(2)} = e^{\frac{\psi^{(2)} - E_k^{(2)}}{\theta_2}}, \quad (2)$$

hol $\mathfrak{N}^{(1)}$, illetőleg $\mathfrak{N}^{(2)}$ jelenti az első, illetőleg második sokaság összes rendszereinek számát, $\mathfrak{N}_i^{(1)}$ és $\mathfrak{N}_k^{(2)}$ az i -ik és k -ik elemi tartományban levők számát.

Fordítsuk figyelmünket most oly rendszerre, melyet a két rendszerből úgy kapunk, hogy a két rendszert egymással érintkezésbe hozzuk, úgy, hogy energia az egyik rendszerből a másikba átmehesen. Az így keletkezett rendszer energiája általában nem lesz egyenlő a részletrendszerek energiáinak összegével, hanem a kölcsönhatásból is ered bizonyos energia:

$$E = E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(12)}. \quad (3)$$

Azonban abban az esetben, ha kémiai hatásokat kizárunk például azáltal, hogy a két folyadékot vagy gázt vékony hőátteresztő válaszfalak által elhatárolva tartjuk, a kölcsönhatásból eredő energia $E^{(12)}$ elhanyagolható az egyes rendszerek energiája mellett és lesz:

$$E = E^{(1)} + E^{(2)}. \quad (4)$$

Az összetett rendszer mechanikai állapotát meghatározza annyi koordináta és impulzus, mint amennyi a két részletrendszer koordinátái és impulzusai számának összege:

$$2n = 2n_1 + 2n_2, \quad (5)$$

fázistere is $2n$ dimenziós. Az összetett rendszer összes mechanikailag lehetséges állapotait megkapjuk, ha a részletrendszerek minden lehetséges állapotát kombináljuk egymással. Az összetett rendszer mechanikai állapotainak egy oly eloszlását,elynél az (1) és (2) részletrendszerekből ugyanannyi van azok fázis-terének elemi tartományában, mint az (1) és (2) eloszlásnak megfelel, a következő eloszlás adja meg:

$$w_{ik} = w_i^{(1)} w_k^{(2)} = e^{\frac{\psi^{(1)} - E_i^{(1)}}{\theta_1}} + \frac{\psi^{(2)} - E_k^{(2)}}{\theta_2}. \quad (6)$$

Ugyanis az (1) rendszerek eloszlási sűrűségét megkapjuk az i -ik tartományban, ha a (2) rendszerek összes lehető értékeit tekintetbe vesszük, azaz k -ra összegezzük:

$$\sum_k w_{ik} = w_i^{(1)} \sum w_k^{(2)} = w_i^{(1)}, \quad (7)$$

mert

$$\sum w_k^{(1)} = \frac{\sum \mathfrak{N}_i^{(1)}}{\mathfrak{N}^{(1)}} = 1.$$

A (6) egyenletnek megfelelő sűrűségeloszlás csakis akkor kanonikus, ha a két rendszersokaság modulusa megegyezik:

$$\theta_1 = \theta_2 = \theta.$$

Ekkor :

$$e^{\frac{\psi^{(1)} + \psi^{(2)} - (E_i^{(1)} + E_k^{(2)})}{\theta}} = e^{\frac{\psi - E_{ik}}{\theta}}, \quad (8)$$

hol :

$$\psi = \psi^{(1)} + \psi^{(2)} \quad \text{és} \quad E_{ik} = E_i^{(1)} + E_k^{(2)}.$$

Mivel két megegyező modulussal bíró kanoni rendszer kombinációja által nyert rendszer ismét ugyanahhoz a modulushoz tartozó, stacionárius és kanoni rendszer, a modulus egészen úgy viselkedik, mint két test hőmérséklete. Ugyanis annak feltétele, hogy két test érintkezésbe hozva, thermodynamikai egyensúlyban maradjon, a hőmérsékletek egyenlősége.

Ha a két rendszer modulusa különböző, a (6) eloszlás által jellemzett sokaság nemcsak nem kanoni, hanem nem is stacionárius. Ugyanis az összetett rendszer mozgásegyenleteinek integrálja az energia E_{ik} , ellenben nem integrálja az

$$\frac{E^{(1)}}{\theta_1} + \frac{E^{(2)}}{\theta_2}$$

kifejezés, hol θ_1 és θ_2 különböző állandók.

GIBBS felállította azt a tételt, hogy egy ily nem kanoni eloszlás idővel egy kanoni eloszlásba megy át, de ezt a tételt többek fáradozása ellenére nem sikerült eddig bebizonyítani, épügy azt a másik tételt sem, hogy minden más nem kanoni eloszlás idővel kanoni eloszlásba megy át, melynek a fenti tétel speciális esete.

7. §. Az energia középértékének eloszlása a szabadsági fokokra.

Egy pontrendszernek kinetikai energiája :

$$E_k = \frac{1}{2} \sum m_i (\dot{x}_i^2 + \dot{y}_i^2 + \dot{z}_i^2), \quad (1)$$

mely általános koordináták :

$$\begin{aligned} x_i &= x_i(q_1, q_2, \dots, q_n), \\ &\dots \end{aligned} \quad (2)$$

és a megfelelő általános sebességek bevezetésével, mint az utóbbiak homogén quadratikussá fejezhető ki. Ugyanis fennáll:

$$\dot{x}_i = \frac{\partial x_i}{\partial q_1} \dot{q}_1 + \frac{\partial x_i}{\partial q_2} \dot{q}_2 + \dots + \frac{\partial x_i}{\partial q_n} \dot{q}_n, \quad (3)$$

azaz a sebességek derékszögű komponensei az általános sebességkomponensek lineáris homogén függvényei. Behelyettesítve a (3) kifejezéseket a kinetikus energia (1) alatti kifejezésébe, a kinetikus energiát, mint az általános sebességkomponensek homogén másodfokú formáját állítottuk elő ily alakban:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum Q_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k, \quad (4)$$

hol a $Q_{ik}(q_1 \dots q_n)$ együtthatók általában az általános koordináták függvényei.

Ha az impulzus komponenseit a következő egyenletekkel definiáljuk:

$$p_i = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{q}_i}, \quad (5)$$

akkor az általános impulzusok az általános sebességek homogén lineáris függvényei és ez egyenletek megoldása által hasonlóan az általános sebességeket, mint az impulzusok homogén lineáris függvényeit állíthatjuk elő. Ezért a kinetikus energiát, mint az impulzusok homogén másodfokú formáját fejezhetjük ki ismét az általános koordinátáktól függő együtthatókkal. Alkalmazhatjuk a kinetikus energiára a homogén függvényekre vonatkozó EULER-féle tételt, úgy lesz:

$$2E_k = \sum_i \frac{\partial E_k}{\partial p_i} p_i. \quad (6)$$

A potenciális energiáról feltesszük, hogy az csupán az általános koordináták függvénye és független az általános momentumoktól.

Valamely φ függvény középértéke egy kanonikus sokaságban lesz:

$$\bar{\varphi} = \sum w_i \varphi_i = \sum \varphi_i e^{\frac{\psi - E_i}{\theta}}, \quad (7)$$

avagy, ha a függvények változása az egyes elemi tartományok szerint oly kicsi, hogy az eloszlás folytonosnak tekinthető, amit ezentúl a kanoni eloszlásokra vonatkozó tárgyalásban mindig fel fogunk tenni:

$$\bar{\varphi} = \frac{1}{\tau} \int \varphi e^{\frac{\psi - E_i}{\theta}} d\Omega, \quad (8)$$

hol τ az elemi tartomány nagysága, amelyet általános tárgyalásainkban, melyekben annak abszolút értéke nem játszik szerepet, az egységnek választunk és formuláinkból elhagynak.

A fázistér elemi tartománya pedig:

$$d\Omega = dq_1 dq_2 \dots dq_n dp_1 dp_2 \dots dp_n.$$

A kinetikus energia középértéke lesz :

$$\bar{E}_k = \int E_k e^{\frac{\psi-E}{\theta}} d\Omega, \quad (9)$$

Beírva E_k számára a (6) egyenlet szerinti kifejezését, lesz :

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \int \sum_i \frac{\partial E_k}{\partial p_i} p_i e^{\frac{\psi-E}{\theta}} d\Omega, \quad (10)$$

az integráció és összegezés sorrendjét felcserélve :

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} \sum_i \int \frac{\partial E_k}{\partial p_i} p_i e^{\frac{\psi-E}{\theta}} d\Omega. \quad (11)$$

Fennáll :

$$\frac{\partial E_k}{\partial p_i} e^{\frac{\psi-E}{\theta}} = -\theta \frac{\partial}{\partial p_i} \left(e^{\frac{\psi-E}{\theta}} \right), \quad (12)$$

mert :

$$\frac{\partial E}{\partial p_i} = \frac{\partial (E_k + E_p)}{\partial p_i} = \frac{\partial E_k}{\partial p_i}. \quad (13)$$

Tehát az integrál így írható :

$$\begin{aligned} \bar{E}_k &= -\frac{\theta}{2} \sum_i \int \frac{\partial}{\partial p_i} \left(e^{\frac{\psi-E}{\theta}} \right) p_i d\Omega = \\ &= -\frac{\theta}{2} \sum_i \int \int \frac{\partial}{\partial p_i} \left(e^{\frac{\psi-E}{\theta}} \right) p_i dp_i d\Omega', \end{aligned} \quad (14)$$

hol $d\Omega'$ a dp_i differenciált nem tartalmazza. A p_i szerinti integrációnál alkalmazhatunk parciális integrációt :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial}{\partial p_i} \left(e^{\frac{\psi-E}{\theta}} \right) p_i dp_i = p_i e^{\frac{\psi-E}{\theta}} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - \int_{-\infty}^{+\infty} e^{\frac{\psi-E}{\theta}} dp_i. \quad (15)$$

Az első tag mindkét határon eltűnik, mert az exponens p_i igen nagy értékeinél igen nagy negatív értéket vesz fel.

Behelyettesítve (15)-öt az integrál (14) kifejezésébe :

$$\bar{E}_k = \frac{\theta}{2} \sum_i \int \int e^{\frac{\psi-E}{\theta}} dp_i d\Omega' = \frac{\theta}{2} \sum \int e^{\frac{\psi-E}{\theta}} d\Omega. \quad (16)$$

Az integrál az egységgel egyenlő, azért kapjuk:

$$\bar{E}_k = \frac{\theta}{2} \sum_{i=1}^n 1 = n \cdot \frac{\theta}{2}. \quad (17)$$

A kinetikus energia középértéke $\frac{\theta}{2}$ -nek n -szerese, hol n a független impulzusok száma. Gázoknál a kinetikus energia középértékére annak idején találtunk molekulánként $\frac{3}{2} kT$ -t, tehát ha azzal az értékkel megegyezésben akarunk maradni, kell, hogy legyen $\theta = kT$. Ezzel megegyezésbe jutunk a kanoni sokaságok eloszlásának ama kifejezésével, melyhez a MAXWELL—BOLTZMANN-féle eloszlásnak rendszerek sokaságára való általánosítása által a 4. §-ban jutottunk.

A (17) egyenlet az energia æquipartíciójának tételét fejezi ki. A szabadsági fokokra eső energia $\frac{1}{2} kT$, tekintet nélkül a szabadsági fok természetére. Ez a tétel a statisztikai mechanika egyik, következményeiben legfontosabb és legáltalánosabb tétele.

A potenciális energia középértékére is tehetünk kijelentést. Tegyük fel, hogy a potenciális energia a q koordináták $(n+1)$ -ed fokú homogén függvénye. Ez meg van valósítva, ha a tömegpontok közt ható erő a távolság n -ik hatványával arányos. NEWTON-féle gravitáció és elektrosztatikus erők esetében $n = -2$, $n+1 = -1$, rugalmas erők esetében $n = 1$, $n+1 = 2$, ha a q -k derékszögű koordináták. Az EULER-féle homogén függvényekre vonatkozó tétel értelmében a mechanika kanoni egyenletei figyelembe vételével:

$$E_p = \frac{1}{n+1} \sum \frac{\partial E_p}{\partial q_i} q_i = -\frac{1}{n+1} \sum \dot{p}_i q_i. \quad (18)$$

Másrészt a kinetikai energia a HAMILTON-féle kanoni egyenletek szerint:

$$E_k = \frac{1}{2} \sum p_i \dot{q}_i. \quad (19)$$

Fennáll:

$$\frac{d}{dt} \sum q_i p_i = \sum \dot{q}_i p_i + \sum \dot{p}_i q_i. \quad (20)$$

Képezzünk középértéket hosszabb időre. Ha a rendszer periodikus mozgást végez, avagy legalább koordinátái és impulzusai véges határok közt maradnak, a baloldal középértéke:

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{\int_0^T \frac{d}{dt} \sum q_i p_i dt}{T} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{(\sum q_i p_i)_T - (\sum q_i p_i)_0}{T} = 0, \quad (21)$$

ha az idő minden határon túl növekszik.

Tehát:

$$\overline{\sum_i \dot{q}_i p_i} = - \overline{\sum_i \dot{p}_i q_i}. \quad (22)$$

Behelyettesítve (18) és (19)-ből a potenciális és kinetikus energiát:

$$\bar{E}_k = \frac{n+1}{2} \bar{E}_p. \quad (23)$$

COULOMB- vagy NEWTON-féle erők esetében, hol $n = -2$:

$$\bar{E}_k = -\frac{1}{2} \bar{E}_p, \quad (24)$$

rugalmas erők esetében:

$$\bar{E}_k = \bar{E}_p. \quad (25)$$

Az æquipartíció tételének egyik legfontosabb alkalmazása a specifikus hőre vonatkozik.

Gázoknál csak a kinetikai energia jön tekintetbe állandó hőmérsékletnél való hőfelvételnél. Ha egy molekula szabadsági fokainak száma r , akkor egy molekula közepes kinetikai energiája $\frac{1}{2} kT.r$; a grammol. energiája:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kTrN = \frac{1}{2} RT r; \quad (26)$$

és a specifikus hő ennél fogva:

$$\frac{1}{2} Rr, \quad (27)$$

hol R az univerzális gázállandó.

Egyatomú gázoknál $r = 3$, kétatomúaknál, hol a molekulát egy szimmetriatengellyel bíró merev testnek tekinthetjük és a szimmetriatengely körüli forgásoktól eltekinthetünk¹ $r = 5$.

Rugalmas, szilárd testeknél a potenciális energia is tekintetbe veendő.

Ezért az energia, illetőleg a specifikus hő (25) tekintetbevételével lesz:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} kTN.6 = 3RT \quad (28)$$

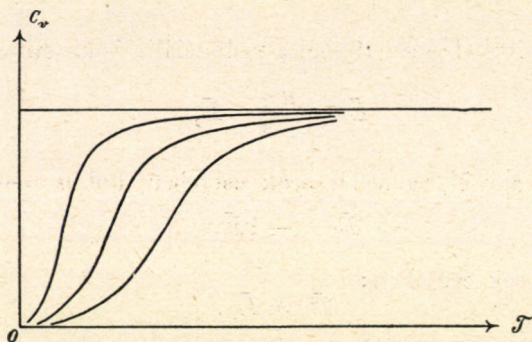
$$c = 3R, \quad (29)$$

megfelelően a DULONG—PETIT-féle törvénynek, mely szerint az egyatomú szilárd testek specifikus hője pro mol, vagy ami itt ugyanaz, pro atomsúly, ugyanaz a állandó érték.

E törvény azonban csak magasabb hőmérsékletnél felel meg a tapasztalatnak, alacsony hőmérsékleten kisebb a speci-

¹ Hogy miért tekinthetünk el, azt a quantumelmélet indokolja meg.

fikus hő, sőt az abszolút nullafok közelében a nulla értékhez közeledik. Ez a viselkedése a specifikus hőnek az æquipartíció



28. ábra.

és a klasszikus statisztikai mechanika alapján nem értelmezhető, tárgyalása a quantumelmélet körébe tartozik.

8. §. A thermodynamika második főtételenek statisztikai értelmezése.

A thermodynamika második főtétele reverzibilis folyamatok esetében kifejezi az entrópia megváltozását a felvett hőmennyiségek, a rendszeren végzett munka és a temperatura segítségével:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{dE + dA}{T}, \quad (1)$$

hol dE a belső energia megváltozása, dA a külső erők ellen végzett munka, T a temperatura.

Hogy a thermodynamika második főtételenek statisztikai értelmezéséhez eljussunk, vegyük tekintetbe a rendszerek kanonikus sokaságát. Az egyes rendszerek álljanak külső rendszerekkel kölcsönös hatásban úgy, hogy a külső rendszerek konfigurációjának megváltoztatása által módunkban van rendszerünkre hatást gyakorolni. Formuláinkban ennek úgy adhatunk kifejezést, hogy a rendszer potenciális energiájának függését bizonyos, a külső rendszerektől függő paramétereiktől: a_1, a_2, \dots -tól vesszük tekintetbe. Ilyen paraméterek például az edény térfogata, külső mágneses tér, egy dugattyúra helyezett súly, stb. A paraméterek megváltozásánál egy fázistér i -ik tartományához tartozó rendszer által a külső erők ellen végzett munka lesz:

$$-\frac{\partial E_i}{\partial a_1} da_1 - \frac{\partial E_i}{\partial a_2} da_2 - \dots = -\sum R_\lambda da_\lambda = dA, \quad (2)$$

hol R_1, R_2, \dots az a_1, a_2, \dots paraméterekhez tartozó, a külső rendszerekre gyakorolt úgynevezett általános erőkomponensek.

Változtassuk meg a kanoni rendszernél az a_i paramétereket, valamint a θ modulust, azaz a temperaturát lassan és úgy, hogy a rendszerek sokasága mindig kanoni maradjon.

Az energia függvénye a paramétereknek és a ψ függvény szintén függ a modulustól és paraméterektől, amint azt a már régebben talált formulából láthatjuk:

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \sum e^{-\frac{E_i}{\theta}}. \quad (3)$$

Differenciálva lesz:

$$\begin{aligned} e^{-\frac{\psi}{\theta}} \left(-\frac{1}{\theta} d\psi + \frac{\psi}{\theta^2} d\theta \right) = \\ = \frac{1}{\theta^2} d\theta \sum E_i e^{-\frac{E_i}{\theta}} - \frac{1}{\theta} \sum \left(\frac{\partial E_i}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial E_i}{\partial a_2} da_2 + \dots \right) e^{-\frac{E_i}{\theta}}. \end{aligned}$$

Osztva $\frac{1}{\theta} e^{-\frac{\psi}{\theta}}$ -val és $\frac{\partial E_i}{\partial a_j}$ helyébe R_j -t téve:

$$\begin{aligned} -d\psi + \frac{\psi}{\theta} d\theta = \frac{1}{\theta} d\theta \sum E_i e^{\frac{\psi-E_i}{\theta}} - \\ - \sum (R_1 e^{\frac{\psi-E_1}{\theta}} da_1 + R_2 e^{\frac{\psi-E_2}{\theta}} da_2 + \dots). \end{aligned}$$

Eszerint:

$$-d\psi + \frac{\psi}{\theta} d\theta = \frac{\bar{E}}{\theta} d\theta - \bar{R}_1 da_1 - \bar{R}_2 da_2 - \dots, \quad (4)$$

hol $\bar{E}, \bar{R}_1, \bar{R}_2, \dots$ az energia, illetőleg az erőkomponensek középértékeit jelentik.

$$-\bar{R}_1 da_1 - \bar{R}_2 da_2 - \dots = dA \quad (5)$$

a külső erők ellen végzett munka átlaga. (4) egyenletünk (5) bevezetése és rendezés után lesz:

$$-d\psi + \frac{\psi - \bar{E}}{\theta} d\theta = dA. \quad (6)$$

Vezessük be az

$$\eta = -\frac{\psi - \bar{E}}{\theta} \quad (7)$$

menyiséget, akkor lesz:

$$\phi = -\eta\theta + \bar{E}, \quad (8)$$

és

$$-d\phi = \eta d\theta + \theta d\eta - d\bar{E}, \quad (9)$$

$-d\phi$ ez értékét (6) egyenletbe behelyettesítve lesz:

$$\theta d\eta - d\bar{E} = dA, \quad (10)$$

azaz:

$$d\eta = \frac{d\bar{E} + dA}{\theta}. \quad (11)$$

Ez egyenlet szerint az energiaátlag megváltozása, hozzáadva a külső erők ellen végzett munkát és osztva a modulussal, egy állapotfüggvény teljes megváltozását adja.

Állítsuk ezt szembe a thermodynamika második főtételével, (1) egyenlettel. A két kifejezés megegyezik, ha:

$$\theta = kT, \quad (12)$$

$$S = k\eta, \quad (13)$$

(8) és (12) (13) egyenletek szerint:

$$\phi = \bar{E} - ST, \quad (14)$$

amiből következik, hogy $\phi = F$, azaz a szabad energiával egyenlő.

Ezzel, kiindulva a stacionárius és azok közt a kanoni rendszerek sokaságából, eljutottunk a thermodynamika második főtételéhez és a kanoni eloszlás jellemző állandóinak θ -nak és ϕ -nek értelmezéséhez. Ugyanezeket a 4. §-ban közvetlenül megkaptuk. De a kanoni rendszerek általános elmélete sok speciális problémánál kitűnő segédeszköznek fog bizonyulni, főképp középértékek kiszámítását igen megkönnyíti.

Itt még alkalmazásokra való tekintettel megemlítjük, hogy az erők középértékei a szabad energia differenciálhányadosaival is kifejezhetők. Ugyanis fennáll:

$$\sum e^{\frac{\psi - E_i}{\theta}} = 1; \quad (15)$$

diferenciálva a paraméterek szerint:

$$\frac{1}{\theta} \sum_i \left\{ \frac{\partial (\psi - E_i)}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial (\psi - E_i)}{\partial a_2} da_2 + \dots \right\} e^{\frac{\psi - E_i}{\theta}} = 0, \quad (16)$$

azaz :

$$\begin{aligned} \sum_i \left\{ \frac{\partial \psi}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial \psi}{\partial a_2} da_2 + \dots \right\} e^{\frac{\psi - E_i}{\theta}} = \\ = \sum_i \left\{ \frac{\partial E_i}{\partial a_1} da_1 + \frac{\partial E_i}{\partial a_2} da_2 + \dots \right\} e^{\frac{\psi - E_i}{\theta}}. \end{aligned} \quad (17)$$

A megfelelő paraméterek megváltozásainak együtthatói egymással egyenlők, azaz :

$$\frac{\partial \psi}{\partial a_j} = \frac{\partial E_i}{\partial a_j} = R_j. \quad (18)$$

9. §. Az energia eloszlása a középérték körül.

A kanoni eloszlásnál mindenféle energiával bíró rendszer előfordul ugyan, de ha a rendszer szabadsági fokainak száma nagy, a rendszerek túlnyomó részének energiája nem fog az energia átlagos értékétől jelentékenyen eltérni. A kanoni eloszlás eme sajátága az, ami lehetővé teszi, hogy a kanoni rendszert sok szempontból æquivalensnek tekintsük egy mikrokanoni rendszerrel, melyben csak olyan rendszerek fordulnak elő, melyek energiája két egymáshoz közel fekvő energiaérték közt van.

Vegyünk egy ideális gáznak megfelelő pontrendszert tekintetbe, mely N számú m tömegű pontból áll és hol a pontok derékszögű koordinátáit és impulzusait folytatólag $q_1, q_2, \dots, q_n, p_1, p_2, \dots, p_n$ -el jelöljük, hol $n = 3N$. Derékszögű koordináták esetében fennáll:

$$p_i = m\dot{q}_i; \quad (1)$$

és a kinetikus energia :

$$E_k = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_n^2). \quad (2)$$

A rendszer N pontja közül kiemelünk f számú pontot. Ezek kinetikus energiája lesz :

$$E_{kf} = \frac{1}{2m} (p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3f}^2). \quad (3)$$

Az összes kinetikai energia lesz, ha E_k -vel a többi $N-f$ pont energiáját jelöljük :

$$E_k = E_{kf} + E_k'. \quad (4)$$

Az egész rendszer fázisterének térfogateleme :

$$d\Omega = dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n, \quad (5)$$

amelyet úgy írhatunk, hogy

$$d\Omega = dp_1 \dots dp_{3f} \cdot d\Omega' = d\Omega_f d\Omega', \quad (6)$$

hol

$$d\Omega_f = dp_1 \dots dp_{3f} \quad (7)$$

a kiszemelt f pont impulzuskordinátáinak térfogateleme.

A $d\Omega$ -ban levő rendszerek száma, ha \mathfrak{N} az összes rendszerek száma :

$$\mathfrak{N} e^{\frac{\psi - E_p - E_k}{\theta}} d\Omega = \left\{ \mathfrak{N} e^{\frac{\psi - E_p - E_k'}{\theta}} d\Omega' \right\} e^{-\frac{E_k f}{\theta}} d\Omega_f. \quad (8)$$

Az összes rendszerek száma lesz :

$$\mathfrak{N} = \mathfrak{N} c \int e^{-\frac{E_k f}{\theta}} d\Omega_f, \quad (9)$$

hol c -vel jelöltük a $d\Omega'$ szerinti integráció eredményét.

A $d\Omega_f$ szerinti integrációnál vegyük tekintetbe, hogy az impulzus komponensei kielégítik a következő feltételt :

$$p_1^2 + p_2^2 + \dots + p_{3f}^2 \leq 2mE_{kf} = 2mu. \quad (10)$$

Ezen esetre alkalmazzuk a LIOUVILLE-féle integrált (lásd 18. §. 184. oldal).

$$\mathfrak{N} = c \cdot \mathfrak{N} \cdot \frac{(2\pi)^{\frac{3f}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3f}{2}\right)} \int_0^u e^{-\frac{y}{\theta} y^{\frac{3f}{2}-1}} dy. \quad (11)$$

A rendszerek száma, melyek kinetikus energiája u és $u + du$ közt van, lesz :

$$\frac{d\mathfrak{N}}{du} du = c \mathfrak{N} \frac{(2\pi)^{\frac{3f}{2}}}{\Gamma\left(\frac{3f}{2}\right)} e^{-\frac{u}{\theta}} u^{\frac{3f}{2}-1} du. \quad (12)$$

A rendszerek száma maximális lesz abban a du energia-intervallumban, hol a

$$\phi(u) = e^{-\frac{u}{\theta}} \cdot u^{\frac{3f}{2}-1} = e^{-\frac{u}{\theta} + \left(\frac{3f}{2}-1\right) \log u} \quad (13)$$

függvény maximummal bír. Ennek feltétele $\frac{d\phi}{du} = 0$, azaz :

$$u = \left(\frac{3f}{2} - 1 \right) \theta \sim \frac{3f}{2} \theta = 3f \frac{1}{2} kT, \quad (14)$$

ha $\frac{3f}{2}$ mellett, amely legtöbb esetben igen nagy szám, a -1 -et elhanyagoljuk.

Vezessük be a következő új mennyiségeket:

$$\frac{3f}{2} - 1 = w, \quad (15)$$

$$\frac{u}{\theta w} = x, \quad \text{azaz} \quad u = \theta w x, \quad (16)$$

akkor w és x bevezetésével lesz (13)-ból:

$$\phi(u) = e^{-\frac{u}{\theta}} \cdot u^{\frac{3f}{2}-1} = (xe^{-x})^w \cdot (\theta w)^w. \quad (17)$$

Az első tényező $z^w = (xe^{-x})^w$ az $x=0$ és $x=\infty$ helyen zérus, maximummal bír $x=1$, azaz $u=\theta w$ helyen, a maximum értéke e^{-w} . A maximum növekvő w -vel mindig élesebb lesz. Ugyanis ha xe^{-x} értéke a maximumnál $= z_m$, tetszés szerinti más helyen z , akkor:

$$\frac{z}{z_m} = a < 1, \quad \left(\frac{z}{z_m} \right)^w = a^w < a^{w-1} < \dots < a < 1,$$

tehát a függvény értéke egy tetszésszerinti helyen viszonyítva a maximumhoz növekvő w -vel esökken, például egy helyen, hol a

$$\frac{z}{z_m} = \frac{1}{10}, \quad \left(\frac{z}{z_m} \right)^w = \frac{1}{10^w}.$$

A ϕ függvény maximumának abszolút értéke w nagy értékeinél a $(\theta w)^w$ tényező folytán növekszik. Tehát minél nagyobb számú az az f pont, amelyet a rendszerből kiragadtunk, annál inkább van a rendszerek túlnyomó részében e pontok energiája a középérték környezetében. Annál inkább áll ez a tétel, ha $f = N$, azaz az egész rendszerre.

Az energia disperziójának, azaz az $\frac{(E - \bar{E})^2}{\bar{E}^2}$ kifejezésnek, hol a felső vonás középértékképzést jelent, meghatározására képezzük a potenciális és kinetikai energia s -ik hatványának középértékét.

Ismét feltesszük, hogy a rendszer tömegpontokból áll és derékszögű koordinátákat alkalmazunk.

A potenciális energia s -ik hatványának középértéke, ha $h = \frac{1}{\theta}$, lesz:

$$\begin{aligned}\bar{E}_p^s &= \int E_p^s e^{\frac{\psi-E}{\theta}} d\Omega = \\ &= e^{h\psi} \int \dots \int e^{-hE_k} dp_1 \dots dp_{3N} \int \dots \int E_p^s e^{-hE_p} dq_1 \dots dq_{3N}.\end{aligned}\quad (18)$$

Bevezetve a következő jelöléseket:

$$I_s = \int \dots \int E_k^s e^{-hE_k} dp_1 \dots dp_{3N}, \quad (19)$$

$$K_s = \int \dots \int E_p^s e^{-hE_p} dq_1 \dots dq_{3N}, \quad (20)$$

a már régebben talált

$$\int e^{\frac{\psi-E}{\theta}} d\Omega = 1 \quad (21)$$

egyenletet ily alakban fejezhetjük ki:

$$e^{h\psi} I_0 K_0 = 1. \quad (22)$$

A potenciális energia s -ik hatványainak kifejezése pedig (19) és (20) tekintetbevételével ilyen alakot vesz fel:

$$\bar{E}_p^s = I_0 K_s e^{h\psi}. \quad (23)$$

Elosztva (22)-vel:

$$\bar{E}_p^s = \frac{K_s}{K_0}. \quad (24)$$

Másrészt fennáll:

$$K_s = (-1)^s \frac{\partial^s K_0}{\partial h^s}, \quad (25)$$

$$I_s = (-1)^s \frac{\partial^s I_0}{\partial h^s}, \quad (26)$$

tehát

$$\bar{E}_p^s = (-1)^s \frac{1}{K_0} \frac{\partial^s K_0}{\partial h^s}. \quad (27)$$

Specializálva ezt a formulát $s=1, 2$ esetre, kapjuk:

$$\bar{E}_0 = -\frac{1}{K_0} \frac{\partial K_0}{\partial h} = -\frac{\partial \log K_0}{\partial h}, \quad (28)$$

$$\bar{E}_p^2 = +\frac{1}{K_0} \frac{\partial^2 K_0}{\partial h^2}. \quad (29)$$

Képezzük \bar{E}_p -nek h szerinti deriváltját:

$$\frac{\partial \bar{E}_p}{\partial h} = -\frac{1}{K_0} \frac{\partial^2 K_0}{\partial h^2} + \frac{1}{K_0^2} \left(\frac{\partial K_0}{\partial h} \right)^2 = -\bar{E}_p^2 + \bar{E}_p^2, \quad (30)$$

azaz:

$$\bar{E}_p^2 - \bar{E}_p^2 = -\frac{\partial \bar{E}_p}{\partial h} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial T}. \quad (31)$$

Kifejezve a kinetikai energia középértékét I_s segítségével:

$$\bar{E}_k^2 = \frac{I_s}{I_0} \quad (32)$$

és ugyanazt az eljárást alkalmazva kapjuk a (31) egyenletnek megfelelő összefüggést:

$$\bar{E}_k^2 - \bar{E}_k^2 = -\frac{\partial \bar{E}_k}{\partial h} = kT^2 \frac{\partial \bar{E}_k}{\partial T}. \quad (33)$$

A kinetikus energia középértékére találtuk, ha a pontok száma n :

$$\bar{E}_k = \frac{1}{2} kT 3n, \quad (34)$$

ebből:

$$\bar{E}_k^2 = \frac{9}{4} k^2 T^2 n^2, \quad (35)$$

és

$$\frac{\partial \bar{E}_k}{\partial T} = \frac{3}{2} kn. \quad (36)$$

Ezek felhasználásával (33) szerint:

$$\frac{\bar{E}_k^2 - \bar{E}_k^2}{\bar{E}_k^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{n}. \quad (37)$$

Épúgy a potenciális energia számára kapjuk (31) tekintetbevételével:

$$\begin{aligned} \frac{\bar{E}_p^2 - \bar{E}_p^2}{\bar{E}_k^2} &= \left(\frac{2}{3} \right)^2 \frac{1}{k} \frac{1}{n^2} \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial T} = \\ &= \frac{1}{k} \left(\frac{2}{3} \right)^2 \frac{1}{n^2} \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial \bar{E}_k} \frac{\partial \bar{E}_k}{\partial T} = \frac{2}{3n} \cdot \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial \bar{E}_k}. \end{aligned} \quad (38)$$

Ha az energia «hibája» alatt a középértéktől való eltérés négyzetének középértékét értjük, akkor a hiba számára kapjuk:

$$(\overline{E_p - \bar{E}_p})^2 = \bar{E}_p^2 - 2 \overline{E_p \bar{E}_p} + \bar{E}_p^2 = \bar{E}_p^2 - \bar{E}_p^2, \quad (39)$$

mivel a középérték középértéke az egyszeres középértékkel egyenlő.

Hasonlóan:

$$(\overline{E_k - \bar{E}_k})^2 = \bar{E}_k^2 - \bar{E}_k^2. \quad (40)$$

Továbbá lesz:

$$\frac{(\overline{E_k - \bar{E}_k})^2}{\bar{E}_k^2} = \frac{2}{3} \frac{1}{n} \quad (41)$$

$$\frac{(\overline{E_p - \bar{E}_p})^2}{\bar{E}_k^2} = \frac{2}{3} \frac{1}{n} \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial \bar{E}_k}. \quad (42)$$

Ha a szabadsági fokok száma $3n$ nagy, úgy a középértéktől való relatív eltérés négyzetének középértéke a kinetikus energiánál (41) szerint úgy tűnik el, mint $\frac{1}{n}$. A potenciális energiánál is, ha $\frac{\partial \bar{E}_p}{\partial \bar{E}_k}$ véges. Amint előbb láttuk, ha a potenciális energia a koordináták m -ed fokú függvénye, 7. §. (23) egyenlet szerint:

$$\frac{\partial \bar{E}_p}{\partial \bar{E}_k} = \frac{2}{m+1}, \quad (43)$$

tehát egy véges állandó.

Az összenergiára fennáll, amint könnyen belátható:

$$\frac{(\overline{E - \bar{E}})^2}{\bar{E}_k^2} = \frac{2}{3n} \left(1 + \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial \bar{E}_k} \right) = \frac{2}{3n} \frac{\partial \bar{E}}{\partial \bar{E}_k}. \quad (44)$$

Mivel egy grammolekulában levő atomok száma $6,2 \cdot 10^{23}$, a diszperzió rendkívül kicsiny az oly nagyságrendű rendszereknél, melyek közönségesen az észlelés tárgyát képezik.

10. §. Gibbs második és harmadik entrópia-definíciója.

A kanoni eloszlás jellemző adatainak felhasználásával az entrópiát a következő kifejezés definiálta:¹

$$S = k\eta = - \frac{\phi - \bar{E}}{T}, \quad (1)$$

¹ Lásd 112. és 111. oldal.

megegyezésben a BOLTZMANN-féle, a valószínűség logaritmusa-val való definícióval.

GIBBS az entrópia számára még két definíciót adott, melyek ugyan fogalmilag eltérnek ettől a definíciótól és egymástól is, de abban az esetben, ha a rendszer szabadsági fokainak száma nagy, igen nagy megközelítéssel megegyező értéket szolgáltatnak.

A rendszer állapotának jellemzésére BOLTZMANN és GIBBS eltérően járnak el. BOLTZMANN szerint egy sok részből álló rendszer állapotának jellemzésére meg kell adni a részek számát, melyek az egyes részek fázisterének elemi tartományaiban vannak. GIBBS a rendszert csak néhány külső paraméterrel jellemzi és megadja, hogy thermodynamikai egyensúly esetében milyen kanoni sokasághoz tartozik. A kanoni sokasághoz tartoznak oly rendszerek is, melyek állapota eltér az egyensúlyi állapottól, de ezek száma elenyészik a többi, az egyensúlynak megfelelő állapotú rendszer mellett.

BOLTZMANN az entrópiát úgy definiálta, mint a valószínűség logaritmusát, a valószínűséget pedig, mint az állapotnak megfelelő komplexiók számát. A GIBBS-féle most tárgyalandó definíciók csak abban különböznek, hogy a valószínűséget a GIBBS-féle felfogásnak megfelelően definiálják.

Egy kanoni sokaság rendszereinek legnagyobb száma a közepes energiának megfelelő energiafelület közelében levő $E = \text{konst.}$ $E + dE = \text{konst.}$ felületek közt foglal helyet. A rendszer állapotának valószínűségét tehát a fázistérnek ez a két energiafelület által határolt részével mérhetjük. Ha az energiafelület nagysága Π , akkor ez a térfogat:

$$\Pi dE. \quad (2)$$

Ha a fázistérnek az energiafelület által határolt része V térfogattal bír, úgy lesz:

$$\frac{\partial V}{\partial E} dE = \Pi dE, \quad (3)$$

honnan:

$$\Pi = \frac{\partial V}{\partial E}. \quad (4)$$

A GIBBS-féle «harmadik» definíció szerint az entrópia:

$$S_s = k \log \frac{\partial V}{\partial E}, \quad (5)$$

hol:

$$V = \int \dots \int dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n. \quad (6)$$

Nagy szabadsági fokszám esetében azonban $\frac{\partial V}{\partial E}$ helyett maga a $2n$ dimenziós fázistér térfogata V is használható.

Ugyanis oly tényezőktől eltekintve, amelyek összehasonlításnál nem jönnek számításba,

$$V = If, \quad (7)$$

és

$$\log V = \log I + \log f. \quad (8)$$

itt I egy $2n-1$ dimenziós tartomány, f általában egy nem igen nagy szám, de nem is igen kicsiny. Ha pedig egy igen nagy számot egy más számmal szorzunk, amely nem nagy s nem kicsiny, a logaritmus nem fog jelentékenyen megváltozni: Ha

$$N \gg 1, N \gg n, n \text{ nem} \ll 1, \quad (9)$$

$$\log Nn = \log N + \log n \sim \log N. \quad (10)$$

Ezért írhatjuk I helyébe V -t és kapjuk GIBBS «második» entrópiadefinícióját.

E tájékoztatás után a három GIBBS-féle entrópiadefiníció:

$$S_1 = \frac{\bar{E} - \phi}{T}, \quad \text{I.}$$

$$S_2 = k \log V, \quad \text{II.}$$

$$S_3 = k \log \frac{\partial V}{\partial E}. \quad \text{III.}$$

Ezek közelítő megegyezését sok szabadsági fok esetében kanoni rendszereknek a középértékek számára a megelőző §-ban talált kifejezések felhasználásával ki fogjuk mutatni.

Az

$$s = \frac{E - \phi}{T} \quad (11)$$

jelölést bevezetve, az I. definíció szerint az entrópia:

$$S_1 = \bar{s} = \frac{\bar{E} - \phi}{T}. \quad (12)$$

Képezzük ebből az $e^{\frac{s}{k}}$ kifejezés kanoni középértékét:

$$\overline{e^{\frac{s}{k}}} = \int e^{\frac{s}{k}} \cdot e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\Omega = \int d\Omega = V. \quad (13)$$

Másrészt ki fogjuk mutatni, hogy nagy szabadsági foksám esetében:

$$e^{\frac{\bar{s}}{k}} = e^{\frac{S}{k}} = \int d\Omega = V. \quad (14)$$

E célból az $e^{\frac{\bar{s}}{k}}$ függvényt fejtsük sorba:

$$e^{\frac{\bar{s}}{k}} = e^{-\frac{\psi}{\theta}} \cdot e^{\frac{E}{\theta}} = e^{-\frac{\psi}{\theta}} \left\{ 1 + \frac{E}{\theta} + \frac{1}{2!} \frac{E^2}{\theta^2} + \frac{1}{3!} \frac{E^3}{\theta^3} + \dots \right\}. \quad (15)$$

A középvértéket képezve:

$$\overline{e^{\frac{\bar{s}}{k}}} = e^{-\frac{\psi}{\theta}} \left\{ 1 + \frac{1}{\theta} \bar{E} + \frac{1}{2!} \frac{1}{\theta^2} \cdot \bar{E}^2 + \frac{1}{3!} \frac{1}{\theta^3} \cdot \bar{E}^3 + \dots \right\}. \quad (16)$$

Másrészt (14)-et sorba fejtvé:

$$e^{\frac{\bar{s}}{k}} = e^{\frac{S}{k}} = e^{-\frac{\psi}{\theta}} \left\{ 1 + \frac{1}{\theta} \bar{E} + \frac{1}{2!} \frac{1}{\theta^2} \cdot \bar{E}^2 + \frac{1}{3!} \frac{1}{\theta^3} \cdot \bar{E}^3 + \dots \right\}. \quad (17)$$

Kivonva (16)-ból (17)-et:

$$e^{\frac{\psi}{\theta}} \left(\overline{e^{\frac{\bar{s}}{k}}} - e^{\frac{\bar{s}}{k}} \right) = \left\{ \frac{1}{2! \theta^2} (\bar{E}^2 - E^2) + \frac{1}{3! \theta^3} (\bar{E}^3 - E^3) + \dots \right\}. \quad (18)$$

A jobboldalt szereplő különbségek a következőképpen állíthatók elő:

$$\begin{aligned} \bar{E}^2 - E^2 &= (\bar{E} - E)^2 \\ \bar{E}^3 - E^3 &= (\bar{E} - E)^3 + 3\bar{E}(\bar{E} - E)^2, \\ \bar{E}^4 - E^4 &= (\bar{E} - E)^4 + 4\bar{E}(\bar{E} - E)^3 + 6\bar{E}^2(\bar{E} - E)^2, \\ &\dots \end{aligned} \quad (19)$$

Azonban a megelőző §-ban kimutattuk, hogy ha a szabadsági fokok száma nagy, úgy $(\bar{E} - E)^2$ igen kicsi, tehát a baloldali különbségek is igen kicsinyek.

Tehát (18) jobboldala ekkor eltűnik és lesz:

$$e^{\frac{S}{k}} = \overline{e^{\frac{\bar{s}}{k}}} = V, \quad (20)$$

azaz nagy szabadsági foksám esetében az entrópia I. és II. kifejezése megegyezik.

Az entrópia a III-ik definíció szerint:

$$S_3 = k \log \frac{\partial V}{\partial E} = k\Phi, \quad (21)$$

amiből

$$dV = e^{\varphi} dE. \quad (22)$$

A térfogat az $E_1 = \text{konst.}$ és $E_2 = \text{konst.}$ energiafelületek közt:

$$\int_{E_1}^{E_2} e^{\varphi} dE. \quad (23)$$

Egy φ függvénynek, mely csak az energiától függ, kanoni középértéke lesz:

$$\bar{\varphi} = \int \varphi e^{\frac{\psi-E}{\theta}} dV = \int_0^{\infty} \varphi e^{\frac{\psi-E}{\theta} + \varphi} dE \quad (24)$$

és $\varphi = 1$ -et téve be, fennáll:

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \int_0^{\infty} e^{-\frac{E}{\theta} + \varphi} dE. \quad (25)$$

Hogy S_3 megegyezik S_2 -vel, azt ismét ideális gáz példáján fogjuk kimutatni.

A kinetikus energia legyen derékszögű koordináták alkalmazásával:

$$E_k = \frac{1}{2} \left(\frac{p_1^2}{m_1} + \frac{p_2^2}{m_2} + \dots + \frac{p_n^2}{m_n} \right), \quad (26)$$

hol, ha N a pontok száma, $n = 3N$.

A fázistér térfogata:

$$\begin{aligned} V &= \int \dots \int dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n = \\ &= \int \dots \int dq_1 \dots dq_n \int \dots \int dp_1 \dots dp_n. \end{aligned} \quad (27)$$

A koordinátákra kiterjesztett integrál az edény térfogatának N -ik hatványát adja: $v^N = v^{\frac{n}{3}}$.

Az impulzusokra vonatkozó integrál kiterjesztendő a

$$\left(\frac{p_1}{\sqrt{2m_1 E_k}} \right)^2 + \left(\frac{p_2}{\sqrt{2m_2 E_k}} \right)^2 + \dots + \left(\frac{p_n}{\sqrt{2m_n E_k}} \right)^2 = 1 \quad (28)$$

ellipsoid belsejére. Az integrál DIRICHLET tétel¹ szerint lesz:

¹ Lásd 18. §.

$$\int \dots \int dF_1 \dots dp_n = 2^{\frac{n}{2}} m_1^{1/2} m_2^{1/2} \dots m_n^{1/2} \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right)} E_k^{\frac{n}{2}}. \quad (29)$$

Tehát:

$$V = C \cdot v^N E_k^{\frac{3N}{2}} = C f(v) (E - E_p)^{\frac{3N}{2}} \quad (30)$$

és az entrópia:

$$\begin{aligned} S_3 &= k \log \frac{\partial V}{\partial E} = k \log \left\{ C \frac{3N}{2} (E - E_p)^{\frac{3N}{2} - 1} f(v) \right\} \\ &= k \left\{ \left(\frac{3N}{2} - 1 \right) \log (E - E_p) + \log \frac{3N}{2} + \log C + \log f(v) \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Mivel 1 elhanyagolható $\frac{3N}{2}$ mellett és $\log \frac{3N}{2}$ a $\frac{3N}{2}$ mellett, (31)-ből:

$$S_3 = k \left\{ \frac{3N}{2} \log (E - E_p) + \log f(v) + \log C \right\}. \quad (32)$$

Másrészt:

$$S_2 = k \log V = k \left\{ \frac{3N}{2} \log (E - E_p) + \log f(v) + \log C \right\} \quad (33)$$

tehát, ha N nagy szám:

$$S_2 = S_3.$$

Az entrópia második és harmadik GIBBS-féle alakja sokszor igen kényelmesen alkalmazható. Így lássuk példának az egyatomú ideális gáz állapotegyenletének levezetését. A fázistér (30) egyenlet által megadott és ennek megfelelően az entrópiának (32) alatti kifejezését, hol $f(v)$ helyébe v^N -et teszünk, alkalmazva:

$$S = k \frac{3N}{2} \log E + kN \log v + \text{konst.} \quad (34)$$

A thermodynamikai

$$dS = \frac{dE + p dv}{T} \quad (35)$$

entrópiadefinícióból folyó

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{p}{T} \quad (36)$$

egyenletekből, úgy mint a 3. §-ban, kapjuk a

$$pv = kNT \quad (37)$$

állapotegyenletet.

A VAN DER WAALS-féle állapotegyenletet a molekulák véges kiterjedésének és a köztük ható erők tekintetbevételével könnyen levezethetjük.

A fázistér térfogatában:

$$V = \int \dots \int dq_1 \dots dq_n \int \dots \int dp_1 \dots dp_n \quad (38)$$

az impulzusokra vonatkozó integrált épúgy számíthatjuk, mint előbb és számára a

$$CE_k^{\frac{3N}{2}} \quad (39)$$

értéket kapjuk. Ellenben a koordinátákra vonatkozó integrál kiszámításánál tekintetbe kell vennünk, hogy ha az első molekula az edény egész v terében szabadon mozoghat és így

$$\iiint dq_1 dq_2 dq_3 = v,$$

a második molekulára való integrálásnál tekintetbe veendő, hogy az első molekula által elfoglalt tér nem áll a molekula rendelkezésére, tehát:

$$\iiint dq_4 dq_5 dq_6 = v - \beta,$$

ha β azt a teret jelenti, melyet a második molekula nem foglalhat el. Ha σ a molekula átmérője, akkor mivel a két molekula központjának távolsága σ -nál kisebb nem lehet: $\beta = \frac{4}{3}\pi\sigma^3$. A harmadik molekula számára csupán $v - 2\beta$, az N -ik számára $v - (N-1)\beta$ tér áll rendelkezésre. Tehát lesz:

$$K = \int \dots \int dq_1 \dots dq_n = \prod_{\nu=0}^{N-1} (v - \nu\beta) = v^N \prod_{\nu=1}^{N-1} \left(1 - \frac{\nu\beta}{v}\right). \quad (40)$$

A potenciális energia középértékére közvetlenül kimutathatjuk, hogy az:

$$\bar{E}_p = - \frac{aN^2}{v}.$$

Legyen $\varphi(r)$ egy molekula potenciális energiája egy más molekula erőterében. A térfogategységben levő molekulák kölcsönös potenciális energiája, ha ν a molekulák száma a térfogategységben:

$$\frac{\nu}{2} \Sigma \varphi(r) = \frac{\nu}{2} \int \varphi(r) \nu dv = \frac{\nu^2}{2} \int_0^\infty \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \varphi(r) r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (41)$$

polárkoordinátákat alkalmazva.

Ez tovább lesz:

$$2\pi\nu^2 \int_0^\infty \varphi(r) r^2 dr = -\alpha\nu^2,$$

hol

$$\alpha = -2\pi \int_0^\infty \varphi(r) r^2 dr. \quad (42)$$

Az egész közép potenciális energia lesz:

$$\bar{E}_p = -\alpha\nu^2 v.$$

Mivel:

$$\nu = \frac{N}{v}, \quad (43)$$

$$\bar{E}_p = -\frac{\alpha N^2}{v}. \quad (44)$$

A fázistér térfogata lesz:

$$V = C \cdot v^N \prod_{\nu=1}^{N-1} \left(1 - \frac{\nu\beta}{v}\right) \left(E + \frac{\alpha N^2}{v}\right)^{\frac{3N}{2}}, \quad (45)$$

tehát az entrópia 120. lap II. szerint:

$$S = k \frac{3N}{2} \log \left(E + \frac{\alpha N^2}{v}\right) + kN \log v + \\ + k \sum_{\nu=1}^{N-1} \log \left(1 - \frac{\nu\beta}{v}\right) + \text{konst.} \quad (46)$$

Az összeg kifejezésében a logaritmust sorba fejtvé, csak az első tagot tartjuk meg:

$$\Sigma \log \left(1 - \frac{\nu\beta}{v}\right) \sim -\Sigma \frac{\nu\beta}{v} = -\frac{N(N-1)}{2} \frac{\beta}{v}. \quad (47)$$

Az entrópia kifejezése lesz végre:

$$S = \frac{3N}{2} k \log \left(E + \frac{\alpha N^2}{v}\right) + kN \log v - \\ - \frac{kN(N-1)}{2} \frac{\beta}{v} + \text{konst.} \quad (48)$$

Az entrópiát itt mint a térfogat és energia függvényét fejeztük ki. Az entrópia GIBBS-féle második és harmadik alakja mindig erre az alakra vezet, melyet PLANCK kanoni állapotegyenletnek nevez. Az állapotegyenlet közönséges alakjához ismét a

$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{p}{T}, \quad \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$$

egyenletek vezetnek. Az energia eliminálása után p, v, T közötti összefüggést kapunk.

$$\begin{aligned} \frac{\partial S}{\partial v} = \frac{p}{T} &= \frac{kN}{v} + \frac{kN(N-1)}{2} \frac{\beta}{v^2} - \frac{3Nk}{2} \frac{aN^2}{v^2} \left(E + \frac{aN^2}{v}\right)^{-1} \\ &= \frac{kN}{v} + \frac{kbN}{v^2} - \frac{3Nk}{2} \frac{aN^2}{v^2} \left(E + \frac{aN^2}{v}\right)^{-1}; \end{aligned} \quad (49)$$

és

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{\frac{3Nk}{2}}{E + \frac{aN^2}{v}}, \quad (50)$$

azaz:

$$\frac{3Nk}{2} T = E + \frac{aN^2}{v}. \quad (51)$$

(51)-et (49)-be betéve:

$$\frac{p}{T} = \frac{kN}{v} + \frac{kbN}{v^2} - \frac{aN^2}{Tv^2}, \quad (52)$$

rendezve:

$$\left(p + \frac{aN^2}{v^2}\right) = \frac{kNT}{v} \left(1 + \frac{b}{v}\right), \quad (53)$$

azaz

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT, \quad (54)$$

hol:

$$\begin{aligned} a &= aN^2, \\ b &= \frac{\beta(N-1)}{2} \end{aligned} \quad (55)$$

és v a gramm-mol térfogatát jelenti.

11. §. A Van der Waals-féle állapotegyenlet levezetése.

A VAN DER WAALS-féle állapotegyenletet oly módon is levezethetjük, hogy a 8. §. szerint egy általános erőkomponens

középértékét képezzük. A levezetésre tekintetbe kell vennünk a molekulák véges térfogatát és a molekulák között ható erőket. A kinetikus energia mellett tehát a potenciális energia is tekintetbe veendő.

A r_i paraméter változását előidéző általános erőkomponens kanoni középértéke lesz:

$$\begin{aligned}\bar{R}_i &= \frac{\partial \bar{E}_p}{\partial r_i} = \int \frac{\partial E_p}{\partial r_i} e^{\frac{\psi - E}{\theta}} d\Omega = e^{\frac{\psi}{\theta}} \int \frac{\partial E_p}{\partial r_i} e^{-\frac{E_k + E_p}{\theta}} d\Omega \\ &= e^{\frac{\psi}{\theta}} \int \dots \int e^{-\frac{E_k}{\theta}} dp_1 \dots dp_n \int \dots \int \frac{\partial E_p}{\partial r_i} e^{-\frac{E_p}{\theta}} dq_1 \dots dq_n.\end{aligned}\quad (1)$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\frac{1}{\theta} = h, \quad (2)$$

$$I_0 = \int \dots \int e^{-hE_k} dp_1 \dots dp_n, \quad (3)$$

$$K_0 = \int \dots \int e^{-hE_p} dq_1 \dots dq_n, \quad (4)$$

$$I_1 = -\frac{\partial I_0}{\partial h} = \int \dots \int E_k e^{-hE_k} dp_1 \dots dp_n, \quad (5)$$

$$K_1 = -\frac{\partial K_0}{\partial h} = \int \dots \int E_p e^{-hE_p} dq_1 \dots dq_n. \quad (6)$$

A kinetikai és potenciális energia középértékei lesznek:

$$\bar{E}_k = \frac{I_1}{I_0} = -\frac{\partial \log I_0}{\partial h}, \quad (7)$$

$$\bar{E}_p = \frac{K_1}{K_0} = -\frac{\partial \log K_0}{\partial h}, \quad (8)$$

az általános erő középértéke:

$$\bar{R}_i = -\frac{1}{h} e^{h\psi} I_0 \frac{\partial K_0}{\partial r_i}, \quad (9)$$

másrészt fennáll:

$$1 = \int e^{\frac{\psi - E_p - E_k}{\theta}} d\Omega = e^{h\psi} I_0 K_0. \quad (10)$$

Elosztva (10)-el (9)-et:

$$\bar{R}_i = -kT \frac{\partial \log K_0}{\partial r_i}. \quad (11)$$

Ha az r_i paraméter alatt a térfogatot értjük, a munka lesz $-pdv$ és így $R=-p$ azaz

$$p = kT \frac{\partial \log K_0}{\partial v}, \quad (12)$$

a gáz állapotegyenlete.

Ideális gázoknál:

$$K_0 = \int \dots \int dq_1 \dots dq_n = v^N, \quad (13)$$

ha $N = \frac{n}{3}$ a molekulák száma, v a térfogat.

Az állapotegyenlet lesz, mivel

$$\frac{\partial \log K_0}{\partial v} = \frac{N}{v} \quad (14)$$

$$pv = NkT. \quad (15)$$

Ha a molekulák véges kiterjedését és a köztük működő erőket is tekintetbe vesszük, ezt K_0 kiszámításánál is figyelembe kell venni.

A molekulák közt fellépő potenciális energiáról feltesszük, hogy ez csupán a távolság függvénye. Ez a feltevés tudásunk mai állapota szerint nincs megvalósítva, mivel a molekulák és atomok elektromos pólusrendszerek, hol az erők az iránytól is függnék. Amikor feltesszük azt, hogy az erő és a potenciál csak a távolságtól függ, voltaképp azt tesszük fel, hogy a pólusrendszerek különböző lehetséges tájékozódására vonatkozó középértékkel dolgozunk. Azt is feltesszük, hogy a molekulák σ átmérőjű gömbök, melyek egymásba nem hatolhatnak be. Az erőkről pedig feltesszük, hogy $2r > \sigma + d$ távolságnál már elhanyagolható kicsinyek.

Legyen a potenciális energia:

$$E_p = -\varphi(r).$$

Az energia állandóját úgy határozhatjuk meg, hogy

$$\begin{aligned} \varphi(\sigma + d) &= 0, \\ \varphi(\sigma) &= c. \end{aligned} \quad (16)$$

A K_0 integrál kiszámításánál el kell különíteni azt az esetet, mikor $r > \sigma + d$ és mikor $\sigma < r < \sigma + d$. Hasonlóan járunk el, mint a megelőző §-ban.

Az integráció az első molekulánál az egész v térre kiterjesztendő. A második molekulánál tekintetbe veendő, hogy a tér

egy P_1 pontjában az első molekula középpontja fekszik. P_1 körül σ és $\sigma+d$ sugarú koncentrikus gömbhéjakat szerkesztünk, hol σ a molekula átmérője, melyek a teret három tartományra osztják aszerint, mint $r > \sigma + d$, $\sigma + d > r > \sigma$, $\sigma > r$.

Az első tartományban $\varphi(r) = 0$, a harmadik tartományba pedig a második molekula középpontja nem hatolhat be.

Az első tartományban az integrandus lesz:

$$e^{h\varphi(r)} = e^0 = 1, \quad (17)$$

és e tartomány nagysága:

$$v - \frac{4}{3}\pi(\sigma + d)^3,$$

a másodikban az integrál lesz:

$$\iiint e^{h\varphi(r)} dq_4 dq_5 dq_6 = 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} r^2 dr. \quad (18)$$

Így járva el a többi molekulákra is, az n -ik molekula terében a többi $(N-1)$ molekula által elfoglalt helyet kell tekintetbe venni. Ha a többi $(N-1)$ molekulára vonatkozó integrál szorzatát $K_0(N-1)$ -el jelöljük, akkor lesz:

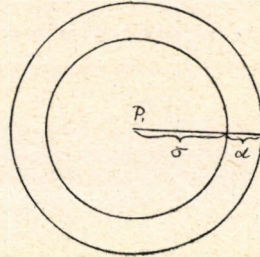
$$K_0(N) = K_0(N-1) \left\{ v - (N-1) \frac{4}{3}\pi(\sigma + d)^3 + (N-1) 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} r^2 dr \right\}. \quad (19)$$

Hasonlóan fejtve ki $K_0(N-1)$ -et, a következő kifejezést kapjuk:

$$\begin{aligned} K_0(N) &= \prod_{v=1}^N \left\{ v - (v-1) \frac{4\pi}{3} (\sigma + d)^3 + (v-1) 4\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} r^2 dr \right\} \\ &= \prod_{v=1}^N v \left\{ 1 - (v-1) \frac{4\pi(\sigma + d)^3}{3v} + (v-1) \frac{4\pi}{v} \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} r^2 dr \right\}. \end{aligned} \quad (20)$$

Tekintetbe véve, hogy a zárójeles kifejezés második és harmadik tagja kicsiny az előzőhöz képest, a logaritmus képzésénél a TAYLOR-sor első tagjára szorítkozunk:

$$\begin{aligned} \log(1+x) &= x + \dots, \\ \log K_0 &= N \log v - \frac{4\pi(\sigma + d)^3}{3v} \sum_1^N (v-1) + \\ &\quad + \frac{4\pi}{v} \int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2 e^{h\varphi(r)} dr \sum (v-1). \end{aligned} \quad (21)$$



29. ábra.

Itt:

$$\sum_1^N (\nu-1) = 1+2+\dots+N-1 = \frac{N(N-1)}{2} \sim \frac{N^2}{2}. \quad (22)$$

Az integrál a második tagban lesz:

$$\begin{aligned} \int_{\sigma}^{\sigma+d} r^2 e^{h\varphi(r)} dr &= \frac{1}{3} e^{h\varphi(r)} r^3 \Big|_{\sigma}^{\sigma+d} - \frac{1}{3} h \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} \frac{\partial \varphi}{\partial r} r^3 dr \\ &= -\frac{1}{3} e^{hc} \sigma^3 + \frac{1}{3} (\sigma+d)^3 - \frac{h}{3} f(T), \end{aligned} \quad (23)$$

hol:

$$f(T) = \int_{\sigma}^{\sigma+d} \frac{\partial \varphi}{\partial r} e^{\frac{\varphi(r)}{kT}} r^3 dr. \quad (24)$$

(22) és (23) szerint $\log K_0$ lesz:

$$\log K_0 = N \log \nu - \frac{2\pi}{3} \frac{N^2}{\nu} \sigma^3 e^{hc} - \frac{2\pi}{3} \frac{N^2 h}{\nu} f(T) \quad (25)$$

és az állapotegyenlet (12) lesz némi rendezés után:

$$p - \frac{2\pi}{3} \frac{N^2}{\nu^2} f(T) = \frac{NkT}{\nu} \left(1 + \frac{2\pi}{3} \sigma^3 \frac{N}{\nu} e^{\frac{c}{kT}} \right). \quad (26)$$

Az állapotegyenletet ez alakjában REINGANUM állította elő.

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$a = \frac{2\pi}{3} f(T) N^2, \quad (27)$$

$$b = \frac{2\pi}{3} \sigma^3 N e^{\frac{c}{kT}}, \quad (28)$$

egyenletünk lesz:

$$p - \frac{a}{\nu^2} = \frac{NkT}{\nu} \left(1 + \frac{b}{\nu} \right), \quad (29)$$

és ez a VAN DER WAALS-féle alakkal megegyezik, tekintetbe véve, hogy b kis mennyiség és így $\nu \frac{1}{1 + \frac{b}{\nu}} \sim \nu \left(1 - \frac{b}{\nu} \right) = \nu - b$.

K_0 segítségével a potenciális energia kanoni középértékét is meghatározhatjuk (8) szerint az

$$\bar{E}_p = - \frac{\partial \log K_0}{\partial h} \quad (30)$$

kifejezésbe téve K_0 (21) alatti kifejezését:

$$\bar{E}_p = -\frac{N^2}{v} 2\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{h\varphi(r)} \varphi(r) r^2 dr = -\frac{\alpha N^2}{v}, \quad (31)$$

hol:

$$\alpha = 2\pi \int_{\sigma}^{\sigma+d} e^{\frac{h}{kT} \varphi(r)} \varphi(r) r^2 dr, \quad (32)$$

mint a temperatura függvénye van adva. A megelőző §-ban α számára kapott kifejezés (42) egyenlet egy kevésbé pontos közelítés, melyet ebből megkapunk, ha az e exponensét zérusnak vesszük.

A VAN DER WAALS-féle egyenletnek ebben és a megelőző §-ban nyújtott levezetése fogalmat adhat statisztikai módszerek alkalmazásáról. Azonban ez a tárgyalás túlságos szkematikus és nem elégíti ki azt a követelményt, melyet újabban az atomisztikus elméletekkel szemben támasztani szoktunk, hogy ugyanis az egyenletek empirikus állandóit atomi állandókra vezesse vissza. Ilyen visszavezetés nem is lehetséges mindaddig, míg a molekulák közt ható erőkre nézve közelebbi feltevéseket nem teszünk. A BOHR-féle atomelmélet szerint az atom pozitív és negatív töltések rendszere és így a kölcsönös potenciál egy pólusrendszer potenciálja.

Újabban DEBYE¹ és mások az atomokat mai ismereteinknek megfelelően elektromos pólusrendszereknek tekintik és egyelőre eltekintve az elektronok mozgásától és a fellépő mágneses erők-től az atomok, illetőleg a molekulák között fellépő erőket a pólusrendszerek közti elektrosztatikus erőkkel igyekeztek értelmezni. Ha az atomok vagy molekulák ionok, akkor töltésfeleslegükkel a COULOMB-féle erőnek megfelelően egymásra vonzó hatást fognak az ellenkező töltésű ionok gyakorolni. Ha a molekula össztöltése zérus, akkor a pólusrendszer által létesített elektromos tér a távolságon kívül az iránytól is fog függni. Ez erő átlagértéke, képezve két merev neutrális molekula összes helyzeteire, zérus. Ugyanis, ha egy molekula összes fekvéseit, melyeknél annak súlypontja helyzetét nem változtatja, tekintetbe vesszük, minden töltés egy-egy gömbfelület minden pontjába eljut és a pólusrendszer átlagos hatása koncentrikus gömbfelületeken egyenletesen eloszlott töltések hatásának felel meg. Mivel minden gömbfelület hatása külső pontra æquivalens a középpont hatásá-

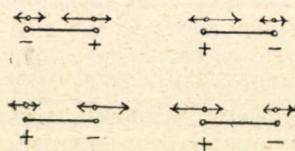
¹ P. DEBYE: Phys. Zeitschr. 21. p. 178. 1920. 22. p. 302. 1921.

W. H. KEESOM: Phys. Zeitschr. 22. p. 129. 1921.

F. ZWICKY: Phys. Zeitschr. 22. p. 449. 1921.

val, melyben az egész töltés van elhelyezve, és mivel a töltések összege zérus, ilyen rendszer átlagos külső hatása eltűnik.

Ha azonban tekintetbe vesszük, hogy az atom töltései egymáshoz képest elmozdulhatnak, a külső elektromos tér hatására az atom egy elektromos momentumot vesz fel, és e momentumok hatásából eredő erők átlagértéke nem tűnik el. Ezt egy egyszerű példán közvetlenül beláthatjuk: vegyünk két dipólust, és vizsgáljuk ezek egymásra gyakorolt hatását abban a két esetben, ha a két dipólus tengelye egy közös tengelyen fekszik, egyik esetben úgy, hogy a dipólus két pozitív vége, a másik eset-



30. ábra.

ben akkor, hogy a pozitív és negatív vége fordulnak egymás felé. Az első esetben az eredő erő taszító, a másodikban vonzó. Ha a dipólus deformálható, úgy az első esetben az erők a dipólus töltéseit egymáshoz közelítik, tehát a dipólust kisebbitik, a második esetben távolítják, tehát a dipólust növelik, azaz első esetben a taszítás

kisebb, mint merev dipólus esetében volna, a másik esetben a vonzás nagyobb, mint merev dipólusnál. Az egész hatás tehát úgy fogható fel, hogy a deformálhatóság folytán a merev pólusrendszerek átlagban zérus erőihez egy univerzális vonzás járul. Ez erő értéke, ha a pólusrendszer konfigurációja ismeretes, megadható. Ha a pólusrendszert egy szimmetrikus quadrupólusnak tekinthetjük, akkor a vonzó erő a távolság nyolcadik hatványával fordítva arányos. Más pólusrendszereknel a távolság más hatványa fog fellépni.

Kis távolságban az atomok, illetőleg molekulák közt taszító erőket kell felvenni, melyek megakadályozzák a molekulák összeesését. DEBYE¹ megkísérelte ezeket is azáltal értelmezni, hogy az elektronok keringésük folytán váltakozó elektromos teret létesítenek, de részletesen nem adott számot e taszítás sajátosságairól. Ha el is tekintünk a taszító erők értelmezésétől, a két molekula közt átlagban ható erőket ily alakúnak vehetjük fel:

$$-\frac{A}{r^m} + \frac{B}{r^n},$$

hol a taszításnál nagyobb kitevő szerepel, mint a vonzásnál. Ezzel a feltevéssel tárgyalja DEBYE és ZWICKY az állapotegyenletet. Ugyanez a feltétel igen termékenynek bizonyult a szilárd testek elméletében is a kristályrácsok egyensúlya meghatározásánál, neve-

¹ DEBYE: L. c. (131. oldalon) második dolgozat.

zetesen a kompresszibilitás számára a tapasztalattal plauzibilis m és n kitevők mellett jó megegyezésben vagyunk.¹ Sőt ezekkel a feltevésekkel a kémiai vegyületek atómjainak stabilis konfigurációit és molekuláik saját rezgéseit eredménnyel sikerült tárgyalni.² Mindazonáltal ez az elmélet is provizóriusnak tekintendő, mert sem az elektronpályák befutásának módjára, az atomok fázisrelációira, sem a fellépő mágneses terekre nincs eddig tekintettel.

12. §. A Maxwell-Boltzmann-féle eloszlás.

A kanoni rendszerek segélyével a MAXWELL-féle sebesség-eloszlás törvényét és annak BOLTZMANN-tól eredő általánosítását megkaphatjuk.

Legyen adva egy N számú molekulából álló ideális gáz, melynek \mathfrak{N} példánya képezzen egy kanoni rendszert.

A gáz i -ik molekulájának derékszögű koordinátái legyenek x_i, y_i, z_i , sebességei u_i, v_i, w_i , potenciális energiája, mellyel külső erők, mint például a földnehezség folytán bír, Φ_i , amely csak x_i, y_i, z_i -től függ, tömege m_i .

A gáz energiája lesz:

$$\varepsilon = \varepsilon_k + \varepsilon_p = \frac{1}{2} \sum m_i (x_i^2 + y_i^2 + w_i^2) + \sum \Phi_i. \quad (1)$$

A fázistér eleme lesz:

$$d\Omega = dq_1 \dots dp_{3N} = m^{3N} dx_1 \dots dz_{3N} du_1 \dots dw_{3N}, \quad (2)$$

melyben van

$$\Re e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} d\Omega \quad (3)$$

számú rendszer. Tehát a matematikai valószínűsége annak, hogy egy rendszer a $d\Omega$ elembe essék, egyenlő az ott levő és az összes rendszerek számának hányadosával. Azaz e valószínűség:

$$Wd\Omega = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}} d\Omega = \text{Const.} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} d\Omega. \quad (4)$$

Annak a valószínűségét, hogy valamely rendszer egy molekulájának, például az elsőnek, koordinátái a $dx dy dz$ térfogatelemben, sebessége a $du dv dw$ sebességi tartományban van, míg a többi molekulák helyzetei és sebességei tetszőlegesen, megkapjuk, ha (4) kifejezést az összes többi koordinátára és sebességre integráljuk. Az

¹ M. BORN: Atomtheorie der Festkörper.

² F. HUND: Zeitschr. f. Phys. 31. p. 81. 1925; 32. p. 1. 1925.

integráció eredménye egy konstans faktor lesz. Tehát kapjuk e valószínűség számára:

$$W(x, y, z, u, v, w) dx dy dz du dv dw = \\ = \text{Const.} e^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2) + 2\phi}{2kT}} dx dy dz du dv dw. \quad (5)$$

Mivel ϕ a koordináták függvénye, ez csupán a tér egy meghatározott helyén állandó és e pont környezetében a közönséges MAXWELL-féle sebességeloszlás:

$$W = Ce^{-\frac{m(u^2+v^2+w^2)}{2kT}} dudv dw \quad (6)$$

érvényes. A C állandót abból a feltételből határozhatjuk meg, hogy a valószínűsége annak, hogy a molekula valahol fekszik az egész sebességi térben, a bizonyosság, azaz az egység. Tehát (6) kifejezést integrálva u, v, w összes értékeire az egységet kapjuk. Ebből, úgy mint a 3. §-ban a (15) egyenletet, nyerjük, hogy

$$C = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2}. \quad (7)$$

A valószínűsége annak, hogy a gáz N molekulája közül egyik a dQ tartományban van:

$$WdQ = \frac{dN}{N}; \quad (8)$$

tehát a dQ tartományban valószínűleg jelen levő molekulák száma:

$$dN = NWdQ. \quad (9)$$

Ez a (7) és (6)-al adja a MAXWELL-féle sebességeloszlás formuláját.

Ha külső erők is hatnak, akkor (5) formula adja meg az eloszlást.

Az eloszlást abban az esetben is megadhatjuk, ha minden molekula oly rendszer, melyet f koordináta és f impulzus határoz meg. Ekkor ugyanily módon ama valószínűség számára, hogy egy molekula a $dq_1 \dots dq_f dp_1 \dots dp_f$ tartományban van, kapjuk:

$$W(q_1 \dots p_f) dq_1 \dots dp_f = \text{Const.} e^{-\frac{\epsilon_i}{kT}} dq_1 \dots dp_f. \quad (10)$$

Vegyük tekintetbe azt az esetet, mikor a külső erő a föld-nehézségi erő.

A potenciális energia, ha a z tengely vertikálisan felfelé mutat:

$$\phi = mgz. \quad (11)$$

A molekulák száma, melyek z és $z + dz$ közt vannak:

$$NCdz = \text{Const.} e^{-\frac{mgz}{kT}}, \quad (12)$$

ha a többi változókra integráltunk. z_1 és $z_1 + dz_1$ közben a molekulák száma:

$$N_1 C dz = \text{Const.} e^{-\frac{mgz_1}{kT}}. \quad (13)$$

Elosztva (12)-t (13)-al

$$\frac{N}{N_1} = e^{-\frac{mg}{kT}(z-z_1)} = e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (14)$$

hol $h = z - z_1$ a magasságok különbsége. Vegyük (14) logaritmusát mindkét oldalt, akkor k számára kapjuk:

$$k = -\frac{mgh}{T(\log N - \log N_1)}. \quad (15)$$

A (15) formula módot ad k -nak, azaz $k = \frac{R}{N}$ összefüggésből N -nek az AVOGADRO-féle számnak meghatározására, ha a részek tömegét m -et ismerjük.

A (14) egyenlet egy gáz sűrűségének változását a magassággal határozza meg, mert a részek száma arányos a sűrűséggel. Tehát:

$$\rho = \rho_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (16)$$

az úgynevezett barométeres magassági formula.

A MAXWELL-BOLTZMANN-féle törvénynek egy EINSTEIN-től eredő kifejezőmódját említjük fel, melyet sok esetben kényelmesen használhatunk. Legyen $W_0 d\tau$ a valószínűsége annak, hogy egy molekula valamely $d\tau$ tartományban fekszik, akkor:

$$W_0 d\tau = \text{Const.} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p}{kT}} d\tau \quad (17)$$

és változtassuk meg a külső erőket úgy, hogy a potenciális energia χ -vel változzék meg, tehát ε_p helyébe $\varepsilon_p + \chi$ lép.

Ekkor a valószínűség lesz:

$$W d\tau = \text{Const.} e^{-\frac{\varepsilon_k + \varepsilon_p + \chi}{kT}} d\tau = W_0 e^{-\frac{\chi}{kT}} d\tau. \quad (18)$$

13. §. Kolloidális részecskék elhelyezkedése a földnehézség hatása alatt.

Valamely folyadékban nehezebb anyagból álló nagyobb szemcsék, kavics, sörét, homok az edény fenekén gyűlnek össze. Ha a részek igen kicsinyek, úgy mint fémek kolloidális oldataiban, vagy gummigut vagy masztix emulzióiban, akkor nemcsak az edény fenekén, hanem mindenütt fognak lebegő részek előfordulni. A részecskék eloszlása a magasság szerint a barometrikus formulának fog megfelelni.

Ha egy részecske sűrűsége ρ , a folyadék sűrűsége ρ_0 , a részecske térfogata v , egy részecskére a folyadékban ható erő, azaz itt a rész súlya, levonva a kiszorított folyadék súlyát:

$$(\rho - \rho_0) vg \quad (1)$$

és így a földnehézségi erő potenciálja:

$$\chi = (\rho - \rho_0) vgz. \quad (2)$$

A valószínűsége annak, hogy egy rész z és $z+dz$ közt lesz, ha a nehézségi erőtől eltekintünk, arányos a dz intervallummal:

$$W_0(z) dz = \text{Const.} dz. \quad (3)$$

A nehézségi erő tekintetbe vételével 12. §., (18) szerint:

$$W(z) dz = W_0 e^{\frac{-(\rho - \rho_0) vgz}{kT}} dz. \quad (4)$$

Megszorozva \mathfrak{N} -el, amivel e §-ban a részek számát jelöljük, megkapjuk a részek számát z és $z+dz$ közt:

$$\mathfrak{N}(z) dz = C_0 e^{\frac{-(\rho - \rho_0) vgz}{kT}} dz. \quad (5)$$

A részecskék számának aránya z és z_1 helyen ugyanolyan intervallumban:

$$\frac{\mathfrak{N}(z)}{\mathfrak{N}(z_1)} = e^{\frac{-(\rho - \rho_0) vg(z - z_1)}{kT}}. \quad (6)$$

Logarithmust véve és k helyébe $\frac{R}{N}$ -et írva:

$$-N \frac{(\rho - \rho_0) vg(z - z_1)}{RT} = \log \frac{\mathfrak{N}(z)}{\mathfrak{N}(z_1)}, \quad (7)$$

amiből az Avogadro-féle szám N meghatározható.

PERRIN e módszer szerint N számára $6,82 \cdot 10^{23}$ értéket kapott, később WESTGREN nagyobb pontossággal:

$$N = (6,06 \pm 2) \cdot 10^{23}, \quad (8)$$

ami jó megegyezésben van a más módszerekkel nyert értékekkel.

A módszer technikai kivitele abban áll, hogy a vizsgálandó kolloidális oldatot lapos vályuba helyezzük mikroszkóp alá. A mikroszkópban csak azokat a részeket látjuk élesen, melyek egy bizonyos szintmagasságú vékony rétegben vannak. A mikroszkóp fel- és letolásával ezen réteg magasságát változtathatjuk. Hogy a viszonyokról konkrétebb képet nyeljünk, PERRIN két táblázatát közöljük:

z	Konst. \mathfrak{R} észlelés	Konst. \mathfrak{R} számítás
$5 \cdot 10^{-4}$ cm	100	100
$35 \cdot 10^{-4}$	47	48
$65 \cdot 10^{-4}$	22,6	23
$95 \cdot 10^{-4}$	12	11,1

egy más észlelési sornál:

z	Konst. \mathfrak{R} észlelés	Konst. \mathfrak{R} számítás
$0 \cdot 10^{-4}$ cm	1880	1880
$6 \cdot 10^{-4}$	940	995
$12 \cdot 10^{-4}$	530	528
$18 \cdot 10^{-4}$	305	280

A konstans úgy van megválasztva, hogy az első számnál a számítás és észlelés megegyezzek.

Az a magasságkülönbség, melyben a részek száma, mondjuk a fenéken levő részek számának felére csökken, legyen az (1) részeknél h_1 , a (2) részeknél h_2 .

Ekkor fennáll, ha

$$\begin{aligned} g(\varrho - \varrho_0) v_1 h_1 &= m'_1 h_1, \\ g(\varrho - \varrho_0) v_2 h_2 &= m'_2 h_2, \end{aligned}$$

hol m'_1 és m'_2 a látszólagos súlyt jelenti, az

$$m'_1 h_1 = m'_2 h_2$$

egyenlet, azaz a magasságok fordítva arányosak a (látszólagos) tömegekkel.

Az a magasság, melyben a részek száma felére csökken a légkör gázaira is megállapítható. Ez esetben $\varrho_0 = 0$, $\varrho v = m$.

A (7) egyenlet szerint:

$$h = -\frac{kT}{mg} \log \frac{1}{2} = +\frac{kT}{mg} \log 2.$$

Mivel

$$\begin{aligned}
 g &= 9,81 \text{ cm/sec}^2, \\
 h &= 1,369 \cdot 10^{-16}, \\
 m_H &= 3,32 \cdot 10^{-24} \text{ gr.}, \\
 \log 2 &= 0,693,
 \end{aligned}$$

hol m_H egy hydrogenmolekula (H_2) tömege, következik, hogy a hydrogen sűrűsége az atmoszférában 0° C ($=273$ abs. fok)-nál kb. $h = 76$ km.-nél csökken a felére.

A következő táblázat azokat a magasságokat mutatja, melyben különböző gázok sűrűsége felére csökken:

Gáz	Molekulasúly	h
hydrogen H_2	2	76 km
helium He	4	38 "
nitrogen N_2	28	5,4 "
oxygen O_2	32	4,8 "
szénsav CO_2	44	3,5 "

Emulzióknál, melyek részecskéi tömegének nagyságrendje $3 \cdot 10^9 \cdot m_H$, $h = 2,8 \cdot 10^{-3}$ cm, azaz körülbelül $\frac{3}{100}$ mm.

A klasszikus thermodynamika szerint e részecskéknél az edény fenekén kellene összegyűlniök. Ha a részecskék elhagyják az edény fenekét és felemelkednek, hőenergia alakul át helyzeti energiává, anélkül, hogy valami kompenzáció lépne fel, tehát egy másodfajú perpetuum mobile valósul meg, amennyiben mechanikai munka végeztetik egy állandó hőmérsékletű hőforrás hőenergiája rovására. Azonban, ha kis részecskékre el is tér a jelenség a thermodynamika második főtételében előírt viselkedéstől, statisztikailag, sok részre képezett középértékekre, igaz a második főtétel, amint láttuk a megelőző fejezetekben.

14. §. Makroszkopos állapothatározók ingadozásai.

A korpuszkuláris elmélet szerint a makroszkopos állapothatározók, mint sűrűség, energiasűrűség, nyomás stb. úgy definiáltatnak, mint igen számos elemre vonatkozó középértékek. Ha oly anyagi rendszereket veszünk tekintetbe, melyeknél a molekulák száma nem igen nagy, a középértéktől való eltérések, a középértékek ingadozásai, elvárhatók lesznek. A tisztán fenomenológiai thermodynamika második főtétele szerint a maximális entrópiának megfelelő egyensúlyi állapotban az állapothatározók állandó értéket vesznek fel. A kinetikai felfogás szerint az az állapot, mely az egyensúlynak felel meg, a legvalószínűbb, de az állapot-

határozók ingadozásai e legvalószínűbb érték körül nemcsak lehetségesek, hanem egy bizonyos gyakoriságban el is várhatók.

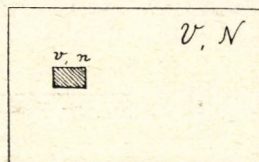
A következőkben ezekkel az ingadozásokkal fogunk foglalkozni. Egy bevezető részben közvetlen valószínűségi megfontolásokkal a gázok sűrűségbeli ingadozásait és az elektromos áramoknál fellépő spontán áramingadozásokat tárgyaljuk és azután általánosabb szempontból foglalkozunk egy tetszőszerinti fizikai paraméter ingadozásaival.

1. A sűrűség ingadozásai ideális gázokban.

Az entrópiának, azaz a valószínűség maximumának egyenletes térbeli eloszlás felel meg. Mi a valószínűsége annak, hogy az eloszlás ettől bizonyos mértékben eltér?

A gáz V térfogatot tölt be, N a molekuláinak száma. Elkülönytünk ebben egy kis v térfogatot, melyben legyen n molekula.

A matematikai valószínűsége annak, hogy *egy* meghatározott molekula a v térfogatban van, egyenlő a kedvező esetek számával, elosztva azt az összes lehetséges esetek számával. Ez lesz:



$$\frac{v}{V} \quad (1)$$

31. ábra.

A valószínűsége annak, hogy n meghatározott molekula van v -ben:

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n \quad (2)$$

A valószínűségét annak, hogy a v térfogatban *csak* n molekula van, a többi $(N-n)$ molekula pedig a fennmaradó $V-v$ térfogatban van, megkapjuk, ha ez utóbbi eloszlás valószínűségét $\left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}$ -et az előbbi valószínűségével megszorozzuk, tehát lesz:

$$\left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n} \quad (3)$$

Azonban az állapotra nézve közömbös, hogy melyik n molekula van v -ben. Bárhogy osztom a molekulákat két oly csoportra, melyben n , illetőleg $N-n$ molekula van, ugyanoly állapothoz jutok. Ezeknek a csoportosításoknak száma:

$$\frac{N!}{n!(N-n)!} \quad (4)$$

és minden egyes csoport valószínűségét a (3) kifejezés adja, tehát a valószínűsége annak, hogy a v térfogatban bármely n számú molekula van és több nincs:

$$W = \frac{N!}{n!(N-n)!} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(\frac{V-v}{V}\right)^{N-n}. \quad (5)$$

Ezt a formulát abban az esetben, ha nemcsak N , hanem n is nagy szám, a STIRLING-féle formula alkalmazásával jelentékenyen egyszerűsíthetjük.

A STIRLING-féle formula nagyobb megközelítéssel a következő:

$$\begin{aligned} N! &= \sqrt{2\pi N} \left(\frac{N}{e}\right)^N, \\ n! &= \sqrt{2\pi n} \cdot \left(\frac{n}{e}\right)^n. \end{aligned} \quad (6)$$

Alkalmazva (5) kifejezésben:

$$\begin{aligned} W &= \sqrt{\frac{2\pi N}{2\pi n \cdot 2\pi (N-n)}} \cdot \frac{\left(\frac{N}{e}\right)^N}{\left(\frac{n}{e}\right)^n \left(\frac{N-n}{e}\right)^{N-n}} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} = \\ &= \sqrt{\frac{1}{2\pi n \left(1 - \frac{n}{N}\right)}} \cdot \frac{N^{N-n+n}}{n^n (N-n)^{N-n}} \left(\frac{v}{V}\right)^n \left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n} \end{aligned}$$

ami közelítésben:

$$\sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \cdot \left(\frac{v}{V} \frac{N}{n}\right)^n \frac{\left(1 - \frac{v}{V}\right)^{N-n}}{\left(1 - \frac{n}{N}\right)^{N-n}}. \quad (7)$$

Az egyenletes eloszlásnak megfelel $n = \nu$ érték, hol:

$$\nu = \frac{v}{V} N, \quad (8)$$

tehát ez az eset áll fenn ha:

$$\frac{\nu}{N} = \frac{v}{V}, \quad (9)$$

ν -t (7)-be bevezetve lesz:

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi n}} \left(\frac{\nu}{n}\right)^n \left(\frac{1 - \frac{\nu}{N}}{1 - \frac{n}{N}}\right)^{N-n}. \quad (10)$$

Vezessük be a legvalószínűbb eloszlástól való relatív eltérést:

$$\delta = \frac{n-\nu}{\nu}. \quad (11)$$

Innen:

$$n = \nu (1 + \delta). \quad (12)$$

Vegyük tekintetbe, hogy az exponenciális függvény definíciója értelmében fennáll:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^N = e^{-\nu}. \quad (13)$$

Ez közelítőleg, véges, de nagy N számára is fennáll.

Ha $N \gg n$, akkor szintén fennáll:

$$\left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^{N-n} = \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^N \left(1 - \frac{n}{N}\right)^{-n} \sim \left(1 - \frac{\nu}{N}\right)^N = e^{-\nu} \quad (14)$$

és

$$\left(1 - \frac{n}{N}\right)^{N-n} = e^{-n}. \quad (15)$$

Legyen:

$$\chi = \left(\frac{\nu}{n}\right)^n = (1 + \delta)^{-n}, \quad (16)$$

átterve a logaritmusra:

$$\log \chi = -n \log (1 + \delta) = -n \left(\delta - \frac{1}{2} \delta^2 + \dots\right),$$

elhagyva δ -nak négyzetesnél magasabb hatványait lesz:

$$\chi = \left(\frac{\nu}{n}\right)^n = e^{-n\delta + \frac{1}{2} n\delta^2}. \quad (17)$$

A valószínűség (10) kifejezésébe beírva (13)...(17) értékeket, kapjuk, amennyiben δ kicsiny n -hez képest:

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} \cdot e^{-n\delta + \frac{1}{2} n\delta^2 - \nu + n}. \quad (18)$$

Mivel

$$-\nu + n - n\delta = -\nu + \nu + \nu\delta - \nu\delta(1 + \delta) = -\nu\delta^2,$$

a kitevő lesz:

$$\frac{1}{2} n\delta^2 - \nu\delta^2 = \frac{1}{2} \nu (1 + \delta) \delta^2 - \nu\delta^2 \sim -\frac{1}{2} \nu\delta^2$$

és így a valószínűség számára kapjuk:

$$W = \frac{1}{\sqrt{2\pi\nu}} e^{-\frac{\nu}{2} \delta^2}, \quad (19)$$

hol:

$$\delta = \frac{n - \nu}{\nu}, \quad V \gg v, \quad N \gg n \gg 1.$$

A (19) formula megadja a valószínűségét annak, hogy az eltérés δ . Most határozzuk meg annak a valószínűségét, hogy az eltérés $\delta - d\delta$ és $\delta + d\delta$ határok közti intervallumban fekszik, azaz hogy a molekulák száma v -ben $n - dn$ és $n + dn$ közt fekszik.

Mivel az intervallum minden pontja ugyanazzal a valószínűséggel bír, a meghatározott eltérés valószínűségének (19) alatti kifejezését az intervallum nagyságával kell megszorozni:

$$W \cdot 2dn = \frac{2dn}{\sqrt{2\pi\nu}} \cdot \frac{\nu}{\nu} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} = \frac{\nu}{\sqrt{2\pi\nu}} \cdot e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} \cdot \frac{2dn}{\nu}. \quad (20)$$

Mivel:

$$n = \nu(1 + \delta), \quad (21)$$

lesz

$$dn = \nu d\delta.$$

(21)-et (20)-ba beírva:

$$W \cdot d\delta = \frac{\nu}{\sqrt{2\pi\nu}} \cdot e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} d\delta, \quad (22)$$

azaz

$$W = \sqrt{\frac{\nu}{2\pi}} e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}}. \quad (23)$$

A valószínűsége annak, hogy az ingadozás $\delta - d\delta$ és $\delta + d\delta$ intervallumba esik $2Wd\delta$. Ha ez az intervallum az egység, akkor a valószínűséget (23) formula adja. Ez esetben W -t a valószínűség sűrűségének nevezik.

Képezzük a relatív eltérés négyzetének középértékét:

$$\bar{\delta^2} = \int_{-\infty}^{+\infty} \delta^2 W d\delta, \quad (24)$$

vagy

$$\bar{\delta^2} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta^2 e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} \sqrt{\nu} d\delta = \frac{1}{\nu\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} (\nu\delta^2) e^{-\frac{\nu\delta^2}{2}} \sqrt{\nu} d\delta, \quad (25)$$

bevezetve az x változót az alábbi egyenlettel:

$$x = \sqrt{\nu} \cdot \delta, \quad (26)$$

$$dx = \sqrt{\nu} d\delta,$$

az integrál lesz:

$$\bar{\delta^2} = \frac{1}{\nu\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2}} dx = \frac{1}{\nu\sqrt{2\pi}} \cdot \sqrt{2\pi} = \frac{1}{\nu}. \quad (27)$$

Az ingadozás négyzetének középértéke a ν -ben levő molekulák száma középértékével fordítva arányos.

A molekulák számának eltérése a középértéktől $n - \nu = \nu\delta$. Ez eltérés négyzetének középértéke:

$$\overline{(n-\nu)^2} = \overline{(\nu\delta)^2} = \nu. \quad (28)$$

Lássunk egy példát. Egy kockában, melynek élhossza a zöld fény hullámhosszával egyenlő:

$$\begin{aligned} \lambda &= 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm} = \frac{1}{2} \cdot 10^{-4} \text{ cm}, \\ \nu &= \lambda^3 = \frac{1}{8} \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3, \\ V &= 1 \text{ cm}^3. \end{aligned}$$

A nyomás legyen 1 atmoszféra, $T = 0^\circ \text{ C}$. Ekkor a molekulák száma V -ben:

$$\begin{aligned} N &= 2,78 \cdot 10^{19}, \\ \nu &= \frac{V}{V} \cdot N = \frac{1}{8} \cdot 10^{-12} \cdot 2,78 \cdot 10^{19} = 0,35 \cdot 10^7, \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\nu} = 3 \cdot 10^{-7},$$

$$\sqrt{\delta^2} \sim \frac{1}{2000},$$

$$\begin{array}{ll} \text{ha } \lambda = 10^{-5} \text{ cm}, & \text{ha } \lambda = 10^{-6} \text{ cm}, \\ \lambda^3 = 10^{-15} \text{ cm}^3, & \lambda^3 = 10^{-18} \text{ cm}^3, \\ \nu = 2,78 \cdot 10^4, & \nu = 27,8, \\ \sqrt{\delta^2} = \frac{1}{150}, & \sqrt{\delta^2} = \frac{1}{5}. \end{array}$$

2. Spontán áramingadozások.¹

Az elektromos töltés korpuszkuláris «serétszerű» szerkezete folytán az elektromos áramlás folytonossága is látszat, mely akkor áll elő, ha az elektronok igen nagy számban fordulnak elő az áramlásban.

Gondoljunk egy áramkörre, melyben csak elektronok vezetnek az áramot. Ha egy keresztmetszeten az időegységben átlép N elektron, az átvitt töltés lesz $N \cdot e$, ha e az elektron töltése és az áram intenzitása lesz:

$$i = Ne. \quad (1)$$

τ idő alatt átlagban átlép $N\tau$ számú elektron. Egy meghatározott τ idő alatt átlépő elektronok száma legyen n_τ .

¹ «Seréthatás» «Schroteffekt» lásd W. SCHOTTKY: Ann. d. Phys. 57. 1918. p. 541.

Az elektronok számának ingadozása:

$$n_{\tau} = n_{\tau} - N\tau. \quad (2)$$

Az ingadozás négyzetének középértéke 1. (28) szerint:

$$\overline{n_{\tau}^2} = N\tau. \quad (3)$$

Egy τ időben az áramintenzitás:

$$i = \frac{en_{\tau}}{\tau}, \quad (4)$$

ingadozása:

$$i_{\tau} = \frac{en_{\tau}}{\tau}, \quad (5)$$

az ingadozás négyzetének középértéke:

$$\overline{i_{\tau}^2} = \frac{e^2}{\tau^2} N\tau = \frac{e^2 N}{\tau} = \frac{ei_0}{\tau}. \quad (6)$$

Meghatározva az áram középértékét i_0 -t, és az ingadozás négyzetének középértékét egy τ időtartamban, meghatározhatjuk az elemi töltést e -t.

E kis áramingadozások kimutathatók a drótnélküli telegráfia-ban áramok erősítésére használatos elektroncsövekkel.

3. Egy makroszkopos parameter ingadozásairól általános esetben.

BOLTZMANN szerint az entrópiát az állapot valószínűségével definiáltuk:

$$S = k \log W. \quad (1)$$

Megfordítva, ha az entrópia ismeretes, az állapot valószínűségét kaphatjuk meg:

$$W = e^{\frac{S}{k}}, \quad (2)$$

W a thermodynamikai valószínűség, azaz azoknak a komplexióknak a száma, melyek ugyanazt az állapotot valószínűsítik meg.

Ha egy állapotban a valószínűség:

$$W_0 = e^{\frac{S_0}{k}}, \quad (3)$$

egy másik állapotban:

$$W = e^{\frac{S}{k}},$$

fennáll:

$$W = W_0 e^{\frac{s-s_0}{k}}, \quad (4)$$

W -n thermodynamikai valószínűség helyett a vele arányos matematikai valószínűséget is érthetjük (4)-ben, ha mindkét oldalt elosztjuk az összes lehetséges komplexiók számával.

A következőkben célszerű lesz a testet egyenlő térfogatú részekre felbontani. A testet homogénnek vesszük fel és állapotát makroszkoposan úgy jellemezzük, hogy a sűrűséget és a temperatúrát minden elemi térfogatrészben megadjuk.

Legyen a temperatura és sűrűség a Δv térfogatelemben T, ρ , egyenletes eloszlásnál T_0, ρ_0 ; a mol. entrópiája $s = s(T, \rho)$, illetőleg $s_0 = s(T_0, \rho_0)$, a térfogatelem entrópiája S , illetőleg S_0 , a mol. energiája $\varepsilon, \varepsilon_0$. Vezessük be még a következő rövidítő jelöléseket:

$$\frac{T-T_0}{T_0} = \tau, \quad \frac{\rho-\rho_0}{\rho_0} = \sigma. \quad (5)$$

Az entrópia megváltozása a thermodynamika második főtétele szerint:

$$ds = \frac{d\varepsilon + p dv}{T} = \frac{d\varepsilon - \frac{p}{\rho^2} d\rho}{T}. \quad (6)$$

Mivel:

$$ds = \frac{\partial s}{\partial T} dT + \frac{\partial s}{\partial \rho} d\rho, \quad d\varepsilon = \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} dT + \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} d\rho, \quad (7)$$

a következő egyenleteket kapjuk:

$$\frac{\partial s}{\partial \rho} - \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \rho} = - \frac{p}{\rho^2 T}, \quad (8)$$

$$\frac{\partial s}{\partial T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} = 0, \quad (9)$$

továbbá differenciálással:

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \rho^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho^2} = \frac{2p}{T \rho^3} - \frac{1}{\rho^2 T} \frac{\partial p}{\partial \rho}, \quad (10)$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial T^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} = - \frac{1}{T^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \quad (11)$$

$$\frac{\partial^2 s}{\partial \rho \partial T} - \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \rho \partial T} = 0. \quad (12)$$

E vonatkozásokat fel fogjuk használni arra, hogy

$$s - s_0 - \frac{1}{T_0} (\varepsilon - \varepsilon_0)$$

kifejezésnek T, ϱ szerinti hatványsorát átalakítsuk:

$$\begin{aligned} s - s_0 - \frac{1}{T_0} (\varepsilon - \varepsilon_0) &= \left(\frac{\partial s}{\partial \varrho} - \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \varrho} \right)_0 (\varrho - \varrho_0) + \\ &+ \left(\frac{\partial s}{\partial T} - \frac{1}{T} \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_0 (T - T_0) + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial^2 s}{\partial \varrho^2} - \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial \varrho^2} \right)_0 (\varrho - \varrho_0)^2 + \right. \\ &+ 2 \left(\frac{\partial^2 s}{\partial T \partial \varrho} - \frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T \partial \varrho} \right)_0 (\varrho - \varrho_0) (T - T_0) + \\ &\left. + 2 \left(-\frac{1}{T} \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_0 (T - T_0)^2 \right\} + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

A (8) (12) felhasználásával lesz:

$$\begin{aligned} s - s_0 - \frac{1}{T_0} (\varepsilon - \varepsilon_0) &= \\ &= -\frac{p}{\varrho_0 T_0} \sigma + \frac{p}{T_0 \varrho_0} \sigma^2 - \frac{1}{2 T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_0 \sigma^2 - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_0 \tau^2 + \dots \end{aligned} \quad (14)$$

Mivel az egész rendszer tömege és energiája az ingadozások folytán nem változik, fennáll:

$$\int \varrho (\varepsilon - \varepsilon_0) dv = 0, \quad (15)$$

$$\int \sigma dv = 0. \quad (16)$$

E feltételek tekintetbevételével kapjuk a térfogatelem entrópiája számára:

$$S - S_0 = \int \varrho (s - s_0) dv = \int \varrho_0 (1 + \sigma) (s - s_0) dv. \quad (17)$$

Helyettesítsük be $s - s_0$ számára (14) alatti értéket és vegyük (15) (16) mellékfeltételeket tekintetbe, akkor a másodrendű tagok figyelembevételével lesz:

$$\begin{aligned} S - S_0 &= -\frac{\varrho_0}{2} \left\{ \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_0 \sigma^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_0 \tau^2 \right\} \Delta v = \\ &= -\frac{\varrho_0}{2} \left\{ \frac{1}{T_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_0 \sigma^2 + c_v \tau^2 \right\} \Delta v, \end{aligned} \quad (18)$$

hol $c_v = \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_0$ a specifikus hő állandó térfogaton.

Határozzuk meg egy tetszésszerű a fizikai parameter ingadozásait, mely a sűrűség és temperatura függvénye.

Hatványsorba fejtvé:

$$\begin{aligned} a(\rho, T) &= a(\rho_0, T_0) + \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0 (\rho - \rho_0) + \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_0 (T - T_0) + \dots \\ &= a_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0 \frac{\rho - \rho_0}{\rho_0} \rho_0 + \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_0 \frac{T - T_0}{T_0} T_0 + \dots \end{aligned} \quad (19)$$

Az a parameter ingadozása:

$$\frac{a - a_0}{a_0} = \frac{\rho_0}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0 \sigma + \frac{T_0}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_0 \tau + \dots \quad (20)$$

Négyzetre emelve és középértéket képezve annak tekintetbe vételével, hogy $\overline{\sigma\tau} = 0$, mert σ és τ ingadozásai egymástól függetlenek:

$$\overline{\left(\frac{a - a_0}{a_0}\right)^2} = \left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^2 \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0^2 \overline{\sigma^2} + \left(\frac{T_0}{a_0}\right)^2 \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_0^2 \overline{\tau^2} = \overline{\eta_1^2} + \overline{\eta_2^2}, \quad (21)$$

hol:

$$\eta_1 = \frac{\rho_0}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0 \sigma, \quad (22)$$

$$\eta_2 = \frac{T_0}{a_0} \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_0 \tau. \quad (23)$$

A valószínűsége annak, hogy állandó temperaturánál σ ingadozása $d\sigma$ -intervallumon belül van, (18) és (4) tekintetbe vételével:

$$W(\sigma) d\sigma = \text{Const.} e^{-\frac{\rho_0}{2kT_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 \sigma^2} d\sigma. \quad (24)$$

Fennáll:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W(\sigma) d\sigma = 1, \quad (25)$$

tehát:

$$\overline{\eta_1^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \eta_1^2 W(\sigma) d\sigma}{\int_{-\infty}^{+\infty} W(\sigma) d\sigma} = C \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{\rho_0}{a_0}\right)^2 \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0^2 \sigma^2 e^{-\frac{\rho_0}{2kT_0} \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0 \sigma^2} d\sigma, \quad (26)$$

$$\overline{\eta_1^2} = \frac{kT_0 \rho_0}{a_0^2 \left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_0} \left(\frac{\partial a}{\partial \rho}\right)_0^2. \quad (27)$$

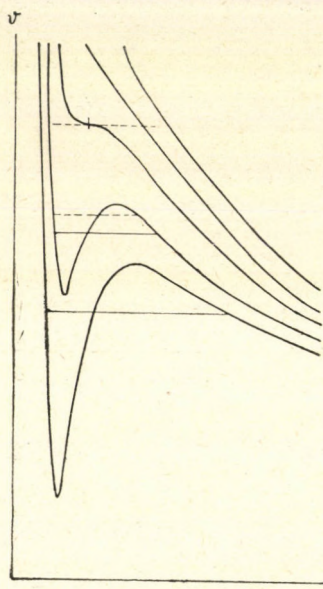
Ha σ helyébe τ -t teszünk és a sűrűséget tekintjük állandónak, kapjuk α ingadozásait, melyek a temperatura ingadozásából következnek:

$$W(\tau) d\tau = \text{Const.} \cdot e^{-\frac{\varrho_0}{2k} c_v \Delta v \tau^2} \cdot d\tau, \quad (28)$$

$$\overline{\eta^2} = C \int_{-\infty}^{+\infty} \left(\frac{T_0}{\alpha_0} \right)^2 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_0^2 \tau^2 e^{-\frac{\varrho_0 c_v}{2k} \Delta v \tau^2} d\tau = \frac{k T_0}{\alpha_0^2 c_v} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_0^2 \frac{1}{\delta_0 \Delta v}. \quad (29)$$

Az α parameter teljes ingadozása négyzetének középértéke (27) és (29) összege:

$$\overline{\delta_\alpha^2} = \frac{k T_0}{\varrho_0 \alpha_0^2 \Delta v} \left\{ \left(\frac{\varrho_0^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial \varrho} \right)_0} \right) \left(\frac{\partial \alpha}{\partial \varrho} \right)_0^2 + \frac{T_0}{c_v} \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T} \right)_0^2 \right\}. \quad (30)$$



32. ábra.

Ha az α paraméter helyébe speciális paramétereket teszünk, érdekes esetekhez juthatunk el.

a) A sűrűség ingadozásai.

$$\alpha = \varrho, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \varrho} = 1, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0, \quad (31)$$

$$\overline{\delta_\varrho^2} = \frac{k T_0}{\left(\varrho \frac{\partial p}{\partial \varrho} \Delta v \right)_0} = \frac{-k T_0}{v_0 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 \Delta v}. \quad (32)$$

Ideális gáz esetében:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 = -\frac{1}{v_0^2} R T_0 = -\frac{1}{v_0^2} k N T_0, \quad (33)$$

$$\overline{\delta_\varrho^2} = \frac{v_0}{N \Delta v} = \frac{1}{\nu}, \quad (34)$$

hol ν a Δv térfogatelemben levő molekulák száma.

¹ (26) és (29) kiszámításánál a következő integrációt végeztük:

$$\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \eta^2 e^{-\alpha \eta^2} d\eta}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \eta^2} d\eta} = \frac{\frac{1}{4} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha^3}}}{\frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\alpha}}} = \frac{1}{2\alpha}.$$

A sűrűség ingadozásai nem ideális állapotú gázoknál jelentékenyek lesznek a kritikus pont közelében. A kritikus pont az által van jellemezve, hogy az izothermának horizontális érintőjű inflexiós pontja van,¹ azaz fennáll:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = 0, \quad \frac{\partial^2 p}{\partial v^2} = 0. \quad (35)$$

Tehát (32) nevezője zérus lesz. Ez esetben az entrópia sorfejtésében tovább kell mennünk míg $\frac{\partial^3 p}{\partial v^3}$ nem lép fel. E tag együtthatója σ^4 lesz, úgy, hogy egy ilyen integrálhoz jutunk el:

$$\bar{\delta}^2 = C \int_{-\infty}^{+\infty} \sigma^2 e^{-\alpha \cdot \sigma^4 \Delta v} d\sigma = \frac{c}{\sqrt{\nu}}, \quad (36)$$

amíg ideális gázoknál volt:

$$\bar{\delta}^2 = \frac{c}{\nu}. \quad (37)$$

Az ingadozások a kritikus hőmérsékleten sokkal nagyobbak, mint ideális gázoknál, mert $\sqrt{\nu} < \nu$.

b) *A temperatura ingadozásai.*

$$\alpha = T, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 1, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial \varrho} = 0, \quad (38)$$

$$\bar{\delta}_T^2 = \frac{k}{\varrho_0 c_v \Delta v} = \frac{k}{c}, \quad (39)$$

hol $c = \varrho_0 c_v \Delta v$ a $\varrho_0 \Delta v$ tömeg hőkapacitása.

c) *Energiaingadozások.*

$$\alpha = \varepsilon = E \varrho \Delta v, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = c_v, \quad \frac{\partial E}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T} - p, \quad (40)$$

hol E a tömegegység energiája.

$$\bar{\delta}_\varepsilon^2 = \frac{k T_0 \nu_0}{E_0^2 \Delta v} \left\{ - \frac{\left(T \frac{\partial p}{\partial T} - p \right)_0^2}{\left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0} - c_v T_0 \right\}, \quad (41)$$

¹ Lásd a 32. ábrát.

minthogy

$$\frac{\partial}{\partial \rho} = \frac{\partial}{\partial v} \cdot \frac{\partial v}{\partial \rho} = -\frac{1}{\rho^2} \frac{\partial}{\partial v}. \quad (42)$$

Inkompresszibilis anyagnál, hol $\frac{\partial v}{\partial p} = 0$, $\frac{\partial p}{\partial v} = \infty$, az első tag elesik és marad:

$$\overline{\delta_\varepsilon^2} = \frac{k c_v T_0^2 v_0}{E_0^2 \Delta v}. \quad (43)$$

Ha az energia egyenletesen oszlik el a szabadsági fokokra, egy rugalmas szilárd testnél, hol egy molekula 6 szabadsági fokkal bír, pro mol:

$$E_0 = 6N \cdot \frac{1}{2} k T_0 = 3NkT_0 = 3RT_0 \quad (44)$$

és a specifikus hő pro mol:

$$c_v = 3R,$$

$$\overline{\delta_\varepsilon^2} = \frac{3RkT_0^2 v_0}{9R^2 T_0^2 \Delta v} = \frac{v_0}{3N \Delta v} = \frac{1}{3N \cdot \frac{\Delta v}{v_0}} = \frac{1}{Z_f}, \quad (45)$$

hol Z_f a koordináták száma.

A quantumelmélet¹ szerint az energia egyenletes eloszlása nem érvényes.

Ekkor, ha EINSTEIN-nel első közelítésként felvesszük, hogy a szilárd test molekulái ugyanakkora ν frekvenciával végeznek rezgéseket,

$$E_0 = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT_0}} - 1}, \quad (46)$$

és

$$c_v = \frac{3R \left(\frac{h\nu}{kT_0} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT_0}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT_0}} - 1 \right)^2}, \quad (47)$$

$$\begin{aligned} \overline{\delta_\varepsilon^2} &= \frac{3Rk \left(\frac{h\nu}{kT_0} \right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT_0}} T_0^2 v_0}{(3Nh\nu)^2 \Delta v} = \frac{e^{\frac{h\nu}{kT_0}} \cdot v_0}{3N \Delta v} = \frac{v_0 \left(1 + \frac{h\nu}{kT_0} + \dots \right)}{3N \Delta v} \\ &= \frac{v_0}{3N \Delta v} + \frac{h\nu}{3N \rho_0 \Delta v k T_0} = \frac{1}{Z_f} + \frac{1}{Z_q}. \end{aligned} \quad (48)$$

¹ Lásd III. fejezet, 5. §.

d) *A nyomás ingadozásai.*

$$\alpha = p, \quad c_p = c_v - T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2 \frac{\partial v}{\partial p}, \quad (49)$$

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{kT_0 v_0}{p_0^2 \Delta v} \left\{ - \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 + \frac{T_0}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)^2 \right\} = - \frac{kT_0 v_0}{p_0^2 \Delta v} \frac{c_p}{c_v} \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0. \quad (50)$$

A specifikus hők viszonyát α -val jelölve,

$$\alpha = \frac{c_p}{c_v}, \quad (51)$$

$$\overline{\delta_p^2} = - \frac{kT_0 v_0}{p_0^2 \Delta v} \alpha \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0. \quad (52)$$

Ideális gáz esetében:

$$\overline{\delta_p^2} = \frac{\alpha}{\nu}. \quad (53)$$

A temperatura, energia és nyomás ingadozásait eddig nem sikerült kísérletileg kimutatni.

e) *A törésmutató ingadozásai a sűrűség ingadozása folytán.*

Egy igen fontos fajtája az ingadozásoknak a törésmutató ingadozása a sűrűség ingadozása folytán.

$$\alpha = n = \text{törésmutató}, \quad \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0.$$

A törésmutatóra áll a LORENTZ—LORENZ-féle törvény:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = a\rho, \quad (54)$$

hol a az illető anyagra jellemző állandó, ρ a sűrűség.

Oldjuk meg az egyenletet n -re:

$$n = \sqrt{\frac{1 + 2a\rho}{1 - a\rho}}, \quad (55)$$

$$\frac{\partial n}{\partial \rho} = \frac{(n^2 - 1)(n^2 + 2)}{6n\rho}, \quad (56)$$

$$\overline{\delta_n^2} = - \frac{kT_0 (n_0^2 - 1)^2 (n_0^2 + 2)^2}{36n_0^4 v_0 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0 \Delta v}. \quad (57)$$

A különböző térfogati elemek sűrűsége más és más lesz, tehát egy a gázon áthaladó fénysugár egy inhomogén közegen halad át, ennek folytán szóródást szenved, mely erősebb a rövidebb hullámhosszakra. Innen ered az ég kék színe, mert rövidebb hullámhosszú kék sugarak erősebb szóródást szenvednek, mint a többi sugarak. Éppúgy ez magyarázza a legnyugvó nap vörös színét, mert a direkt sugárból jobban szóródnak a rövidebb hullámhosszú sugarak és kevésbé térítettnek el a vörös sugarak.

Lord RAYLEIGH kiszámította a szétszórt fény intenzitását. A Δv térfogatelemben levő anyag által a beeső sugárra merőleges irányban az egységnyi szögnyílásban szétszórt fény energiája viszonyítva a beeső fény energiájához, a következő:

$$s = \frac{2\pi^2 n_0^2 \Delta v}{\lambda^4} \overline{(n - n_0)^2}. \quad (58)$$

Nem térhetünk ki e formula körülményes levezetésére.

Mivel:

$$n - n_0 = n_0 \delta_n,$$

lesz:

$$s = \frac{2\pi^2 n_0^4 \Delta v}{\lambda^4} \overline{\delta_n^2} = \frac{\pi^2}{18 N \lambda^4} (n_0^2 - 1)^2 (n_0^2 + 2)^2 \frac{RT_0}{-v_0 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_0}. \quad (59)$$

Ideális gázok esetében, tekintetbe véve, hogy a törésmutató közel az egység és így $n_0^2 + 2 \sim 3$:

$$s = \frac{\pi^2}{2 N \lambda^4} (n_0^2 - 1)^2 v_0. \quad (60)$$

Az s -ből az AVOGADRO-féle szám is meghatározható.

A kritikus pont környezetében $\frac{\partial p}{\partial v}$ közel zérus, tehát s nagy.

Ezért ekkor feltűnő homályosodása az anyagnak, az ú. n. TYNDALL-féle tűnemény észlelhető. Hasonló opalescencia jelenség észlelhető két különböző törésmutatójú folyadék elegyében is. A kritikus pontnak itt a kritikus keveredési pont felel meg, melynél az opalescencia feltűnően erős. Oldatok opalescenciájából is sikerült az Avogadro-féle számra jó értéket kapni.

A szilárd testek molekuláinak ingadozásai a LAUE-féle effektusra bírnak hatással. Ha egy kristályon RÖNTGEN-sugarak haladnak át, akkor fellépnek bizonyos irányokban sugarak, az egyes molekulákon elhajlított RÖNTGEN-sugarak interferenciája folytán. A molekulák mozgása folytán azoknak az interferencia-

feltoknak az intenzitása, melyek nagy szöget képeznek a beeső RÖNTGEN-sugárral, csökkenni fog és azonkívül egy folytonosan elosztott szétszórt RÖNTGEN-fény fog fellépni. Ez a hatás, melynek helyes értelmezését P. DEBYE adta meg, magasabb hőmérsékleten és olyan testeknél, melyek molekulái könnyebben mozdulnak el, nagyobb. Ezért igen kicsiny a hatás gyémántnál.¹

15. §. A Brown-féle mozgás.

A koncentráció ingadozásai tárgyalásánál figyelmünket egy térfogatelemre fordítottuk és az abban levő részek számának ingadozásait határoztuk meg. Azonban tekintetbe vehetjük egy individuális rész viselkedését is. Egy folyadékban vagy gázban lebegő részecske folytonos szabálytalan mozgásban van, melyet sem az edény rázkódásaival, sem egyenlőtlen hőmérsékletből eredő áramlásokkal nem sikerült értelmezni. Bár ez a mozgás-jelenség régóta ismeretes, felfedezője BROWN, angol botanikus 1828-ban írta le először; helyes és quantitativ értelmezése csak a legújabb időben sikerült: 1906-ban EINSTEIN² és SMOLUCHOWSKI-nak.³ EINSTEIN egy részecske elmozdulása négyzetének az egyik koordinátatengely mentén egy bizonyos t idő alatt középértékét képezte és megállapította e középérték függését a t időtől, a temperaturától, a részecske méreteitől és a folyadék viszkozitási együtthatójától. Az EINSTEIN-féle formula:

$$\sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{\frac{kTt}{3\pi a\mu}}, \quad (1)$$

hol T a temperatura, t a folyó idő, a a gömb alakú részecske sugara, μ a viszkozitási állandó, k az entropia állandója. Mivel k a gáz-állandóval és az AVOGADRO-féle számmal kifejezhető: $k = \frac{R}{N}$ összefüggés alapján a BROWN-féle mozgás az AVOGADRO-féle szám meghatározására is módszert szolgáltat.

Az EINSTEIN-féle formula levezetésénél azt a módszert használjuk itt, mely a legegyszerűbben vezet célhoz; ez az, amelyet LANGEVIN⁴ adott meg. Egyetlen hátránya az, hogy a mozgás

¹ Lásd e fejezethez: R. FÜRTH. Schwankungserscheinungen in der Physik. Vieweg, 1920.

P. DEBYE: Ann. d. Phys. 43. p. 49.

² A. EINSTEIN: Ann. d. Phys. 19. p. 371. 1906.

³ M. von SMOLUCHOWSKI: Ann. d. Phys. 21. p. 756. 1906. SMOLUCHOWSKI-nál az arányossági tényező nem helyes.

⁴ LANGEVIN: Compt. rendus 146. p. 530. 1098.

mechanizmusába nem enged betekintést, de ezt a hibáját többé-kevésbé a többi módszerek is osztják.

Egy részecskének az x tengely mentén való mozgását a következő egyenlet határozza meg:

$$m\ddot{x} = -f\dot{x} + X, \quad (2)$$

hol m a részecske tömege, $-f\dot{x}$ a súrlódás folytán a részecskére ható erő, amely arányos és ellentett irányú a sebességgel \dot{x} -al és X az az erő, amelyet a részecskére a vele ütköző molekulák gyakorolnak.

Egy surlódással bíró közegben mozgó a sugarú gömbre gyakorolt erő nagyságát a STOKES-féle törvény adja meg, amely szerint ez az erő a sebességgel arányos és az arányossági faktor f a következő:

$$f = 6\pi\mu a, \quad (3)$$

hol μ a viszkozitás együtthatója.

A viszkozitás is a molekulák lökéseiből ered és azért (2) egyenlet jobboldalán az első tag a molekulák lökéseiből eredő erő középértékét, második tagja az ingadozásokat fejezi ki. Egy szigorú tárgyalásnál elkerülendő a fenomenologia és molekuláris elmélet ilyen kevésbé szerves összekapcsolása.

Szorozzuk meg a (2) egyenletet x -el, akkor lesz:

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2(x^2)}{dt^2} - m\dot{x}^2 = -\frac{1}{2} f \frac{d(x^2)}{dt} + Xx. \quad (4)$$

Képezzük ez egyenlet középértékét sok részre.

Vegyük tekintetbe, hogy:

$$\frac{1}{2} m \frac{\overline{d^2(x^2)}}{dt^2} = \frac{1}{2} m \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2}, \quad (5)$$

mert

$$\frac{\overline{d(x^2)}}{dt} = \frac{d(\overline{x^2})}{dt}, \quad (6)$$

valamint, hogy:

$$\overline{m\dot{x}^2} = 2 \cdot \frac{1}{2} kT = kT, \quad (7)$$

és

$$\overline{\lambda x} = 0, \quad (8)$$

mert X és x függetlenek egymástól.

Ezek tekintetbevételével (4) egyenletünk ilyen alakot vesz fel:

$$\frac{1}{2} m \frac{d^2(\overline{x^2})}{dt^2} + \frac{1}{2} f \frac{d(\overline{x^2})}{dt} = kT. \quad (9)$$

Ez egyenlet integrációjával kapjuk:

$$\frac{d(\bar{x}^2)}{dt} = \frac{2kT}{f} + Ce^{-\frac{f}{m}t}. \quad (10)$$

A második tag igen rövid idő múlva alig fog a zérustól különbözni, mert:

$$\frac{f}{m} = \frac{6\pi a\mu}{m} \sim 10^8. \quad (10a)$$

Ha tehát ettől a tagtól eltekintünk, marad:

$$\frac{d(\bar{x}^2)}{dt} = \frac{2kT}{f}.$$

Integrálva $t=0$ -tól $t=t$ -ig és feltéve, hogy oly részeket választunk, melyek $t=0$ időben a koordinátarendszer kezdőpontjában voltak, lesz:

$$\bar{x}_t^2 = \frac{2kT}{f} t = \frac{kT}{3\pi a\mu} t. \quad (11)$$

Gyökvonás után megkapjuk az EINSTEIN-féle formulát, (1)-et.

Míg a BROWN-féle mozgás régebbi tárgyalásai többé-kevésbé indirekt módon jutnak célhoz, legújabban sikerült a kinetikus gázelmélet alapján egyenes levezetését adni az EINSTEIN-féle formulának.¹

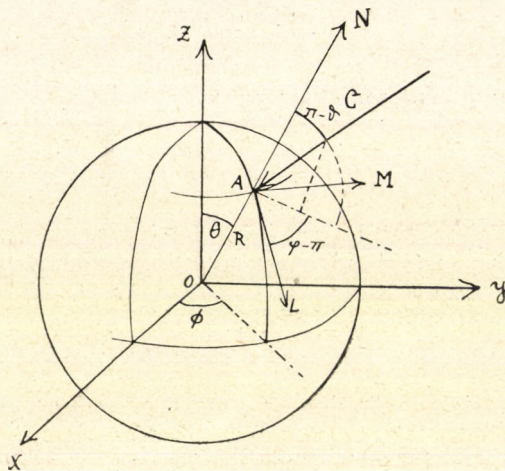
Fel fogjuk tenni, hogy a részecske gömbalakú és átmérője kicsi a szabad úthosszhoz képest és a molekulák a részecske felületén úgy ütköznek, mint abszolút rugalmas síma gömbök. A rész tömege legyen M , radiusa a , sebességének abszolút értéke C , ennek derékszögű komponensei U, V, W . Vezessünk be térbeli polárkoordinátákat, hol θ az R radiusvektor és Z tengely által bezárt szög, Φ pedig az azimut, akkor a felület egy eleme lesz:

$$dF = a^2 \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\Phi. \quad (12)$$

Egy gázmolekula tömege legyen m , sebessége $c = \overline{CA}$. Ezt a sebességet felbontjuk két egymásra merőleges komponensre: az egyik a suspendált gömb kifelé mutató normálisa irányába esik, a másik a gömb érintősíkjába. A molekula sebességét egy az előbbtől különböző polárkoordináta-rendszerre vonatkoztatjuk, melyben ϑ -t a gömb külső normálisától, φ -t pedig a gömbnek ama meridiánsíkjától számítjuk, mely átmegy a Z tengelyen és azon a felületelemen, melybe a molekula ütközik.

¹ F. ZEILINGER: Ann. d. Phys. 75. p. 403. 1925.

Ha a részecskék a gömbfelületen abszolút rugalmasan ütköznek, akkor az impulzusnak csak radiális komponense szenved változást. Egy molekula, melynek sebessége c és $c+dc$, ϑ és $\vartheta+d\vartheta$, φ és $\varphi+d\varphi$ határok közt van, a részecske felületéhez képest $C_r - c \cos \vartheta$ relatív sebességgel bír, ha C_r a felület sebességének normálisa irányába eső komponense. Az ütközés folytán a se-



33. ábra.

besség e komponense nagyságát megtartva, irányát megváltoztatja úgy, hogy a molekula impulzusváltozása $2m(C_r - c \cos \vartheta)$ lesz, a részecske impulzusváltozása ennek megfelelően:

$$-2m(C_r - c \cos \vartheta). \quad (13)$$

Ennek a Z irányába eső komponense

$$-2m(C_r - c \cos \vartheta) \cos \theta, \quad (14)$$

azaz a részecske sebességének W komponense növekszik:

$$-2\sigma(C_r - c \cos \vartheta) \cos \theta \text{-val}, \quad (15)$$

$$\text{hol } \sigma = \frac{m}{M}.$$

Ha egy kis τ idő alatt, mialatt W csak kevéssé változik, ν számú ilyen ütközés jön létre, akkor W megváltozása:

$$-2\sigma\nu(C_r - c \cos \vartheta) \cos \theta. \quad (16)$$

Tegyük fel, hogy a gázban a MAXWELL-féle sebességeloszlás van érvényben, azaz a térfogategységben ama molekulák száma,

melyek sebessége c és $c+dc$, φ és $\varphi+d\varphi$, ϑ és $\vartheta+d\vartheta$ határok közt van, az «(A) fajú molekulák» száma:

$$N f(c) dc d\omega = N \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} c^2 e^{-\frac{mc^2}{2kT}} dc \sin \vartheta d\vartheta d\varphi, \quad (17)$$

hol:

$$d\omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (18)$$

Ezért egy ily τ időtartam alatt a felületelembe ütköző (A) fajú molekulák számának átlagértéke lesz:

$$\bar{\nu} = N \tau dF \cdot (C_r - c \cos \vartheta) f(c) dc d\omega, \quad (19)$$

azaz azoknak a molekuláknak a száma, melyek egy ferde hasábnak vannak, melynek alapja dF , magassága $\tau (C_r - c \cos \vartheta)$.

Ezek által W megváltozik a következő mennyiséggel:

$$-2\sigma N \tau (C_r - c \cos \vartheta)^2 \cos \theta f(c) dc d\omega dF. \quad (20)$$

W átlagos változását τ idő alatt megkapjuk, ha a részecske egész felületére és a molekula sebességének minden lehetséges értékére integrálunk:

$$\bar{\Delta}_z = -2\sigma N \tau a^2 \int_0^\infty \int_{\pi/2}^\pi \int_0^{2\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} dc d\vartheta d\varphi d\theta d\Phi (C_r - c \cos \vartheta)^2 f(c) \sin \vartheta \cos \theta \sin \theta. \quad (21)$$

Az integráció ϑ -ra $\frac{\pi}{2}$ -től π -ig terjed, azaz a molekula sebességének a kifelé mutató normálissal tompa szöget kell bezárnia, hogy ütközés létrejöhessen.

A felületelem sebességének normálisa irányába eső komponensét megkapjuk, ha derékszögű komponenseit a normális irány-cosinusaival megszorozva összeadjuk:

$$C_r = U \sin \theta \cos \Phi + V \sin \theta \sin \Phi + W \cos \theta, \quad (22)$$

helyettesítve C_r e kifejezését $\bar{\Delta}_z$ fenti kifejezésébe kapjuk:

$$\bar{\Delta}_z = -\frac{8\pi}{3} \cdot \frac{m}{M} \cdot \tau N a^2 \sqrt{\frac{2kT}{\pi m}} \cdot W, \quad (23)$$

vagy:

$$\bar{\Delta}_z = -\frac{\tau}{MB} W, \quad (24)$$

hol:

$$B = \frac{3}{8 \sqrt{2\pi m k T}} \frac{1}{N a^2}. \quad (24a)$$

Vezessük be a temperatura és molekulák tömege helyébe az átlagos sebességet és gáz sűrűségét: \bar{c} -t és ρ -t, akkor kapjuk:

$$B = \frac{3}{4\pi\bar{c}\rho a^2}. \quad (25)$$

Ha most áttérünk a sebességváltozás négyzetének átlagértéke kiszámítására, azt mint az egyes molekulák ütközése által előidézett sebességváltozások négyzetei összegének átlagértékét fogjuk kiszámítani. Ugyanis az egyes molekulák által előidézett sebességváltozások függetlenek egymástól és így a

$$(\bar{c}_1 + \bar{c}_2 + \dots)^2 = \bar{c}_1^2 + \bar{c}_2^2 + \dots + 2\bar{c}_1\bar{c}_2 + 2\bar{c}_1\bar{c}_3 + \dots + 2\bar{c}_i\bar{c}_k + \dots \quad (26)$$

kifejezésben a $\bar{c}_i\bar{c}_k$ átlagértékek eltűnnek.

Az egy lökés által előidézett sebességváltozás négyzete (16) szerint:

$$4\sigma^2 (C_r - c \cos \vartheta)^2 \cos^2 \theta. \quad (27)$$

Ebből W változása négyzetének átlagértéke τ idő alatt (19) tekintetbevételével:

$$\bar{\Delta_z^2} = 4\sigma^2 N\tau \int (C_r - c \cos \vartheta)^2 f(c) dc d\omega \cos^2 \theta dF. \quad (28)$$

Integrálva ϑ , φ , c , θ szerint kapjuk:

$$\bar{\Delta_z^2} = \frac{8\pi}{3} \sigma^2 N\tau a^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}}, \quad (29)$$

amit ilyen alakban is írhatunk:

$$\bar{\Delta_z^2} = \tau \frac{Q}{M^2}, \quad (30)$$

hol:

$$Q = \frac{8\pi}{3} N m^2 a^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}} \quad (31)$$

Q jelenti itt az impulzus változása négyzetének átlagértékét a (30) egyenlet szerint.

$\bar{\Delta_z}$ és $\bar{\Delta_z^2}$ értékeiből a sebesség négyzetének átlagát \bar{W}^2 -t és az elmozdulás négyzetének átlagát a z tengely mentén \bar{Z}^2 -t az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet segítségével fogjuk kiszámítani.

Az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet¹ megengedi, hogy egy rendszernek valószínűségét, melyet h paraméter: q_1, q_2, \dots, q_h egészben vagy részben meghatároz, mint a paraméterek függvé-

¹ Az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet levezetését lásd a 17. §-ban.

nyét kiszámítsuk, ha e paraméterek változásának és szorzatai változásának átlagértéke meg van adva.

A q_i paraméterek többféleképpen változhatnak:

1. Változások, melyek külső behatás nélkül τ idő alatt bekövetkeznek: r_i'' .

2. Változások, melyek «szabályos» külső behatásra következnek be: r_i' .

3. «Szabálytalan» külső behatások által előidézett változások: r_i .

A valószínűsége annak, hogy a rendszerben egy bizonyos t időben a paraméterek q_i és $q_i + dq_i$ közé eső értékekkel fognak bírní, legyen $w(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 dq_2 \dots dq_n$. Erre nézve fennáll az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet:

$$\tau \frac{\partial w}{\partial t} = - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_i} (w \cdot (r_i' + r_i'' + \bar{r}_i)) + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} w \cdot \bar{r}_{ij}. \quad (32)$$

Paraméternek esetünkben a W sebességet és a Z koordinátát választhatjuk. τ idő alatt Z szabályos változása τW , W szabálytalan változása pedig Δ_z . Ha tehát $q_1 = W$, $q_2 = Z$,

$$\begin{aligned} r_1 &= \Delta_z, & r_1' &= 0, & r_1'' &= 0, \\ r_2 &= 0, & r_2' &= 0, & r_2'' &= W\tau, \end{aligned} \quad (33)$$

akkor a (32) egyenlet lesz:

$$- \frac{\partial}{\partial W} (\bar{\Delta}_z \cdot w) - \frac{\partial}{\partial Z} (\tau W \cdot w) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial W^2} (\bar{\Delta}_z^2 \cdot w) = \tau \frac{\partial w}{\partial \tau}. \quad (34)$$

Helyettesítsük be ez egyenletbe $\bar{\Delta}_z$ és $\bar{\Delta}_z^2$ számára (24) és (30) egyenletekben megadott értékeit, akkor lesz:

$$\frac{1}{MB} w + \frac{W}{MB} \frac{\partial w}{\partial W} - W \frac{\partial w}{\partial Z} + \frac{Q}{2M^2} \frac{\partial^2 w}{\partial W^2} = \frac{\partial w}{\partial t}. \quad (35)$$

Szorozzuk meg ezt az egyenletet W^2 -el és integráljunk W és Z szerint $-\infty$ -tól $+\infty$ -ig. Lesz:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{MB} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^2 w dW dZ + \frac{1}{MB} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^3 \frac{\partial w}{\partial W} dW dZ - \\ & - \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^3 \frac{\partial w}{\partial Z} dW dZ + \frac{Q}{2M^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^2 \frac{\partial^2 w}{\partial W^2} dW dZ = \\ & = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^2 \frac{\partial w}{\partial t} dW dZ. \end{aligned} \quad (36)$$

Az első integrál $\overline{W^2}$ lesz; a jobboldal:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} W^2 \frac{dw}{dt} dW dZ = \frac{\partial}{\partial t} \int \int w W^2 dW dZ = \frac{\partial \overline{W^2}}{\partial t}.$$

A második tagot előbb parciális integrációval átalakítjuk:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W^3 \frac{\partial w}{\partial W} dW = W^3 w \Big|_{-\infty}^{+\infty} - 3 \int_{-\infty}^{+\infty} W^2 w dW.$$

Az első tag eltűnik, a második Z szerinti integráció után ad $\overline{W^2}$ -t és így lesz:

$$\frac{1}{MB} \int W^3 \frac{\partial w}{\partial W} dW = -\frac{3}{MB} \overline{W^2}.$$

A (36) egyenlet harmadik tagja eltűnik, mert:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial w}{\partial Z} dZ = w \Big|_{-\infty}^{+\infty} = 0.$$

A negyedik tagban lesz:

$$\int W^2 \frac{\partial^2 w}{\partial W^2} dW = W^2 \frac{\partial w}{\partial W} \Big|_{-\infty}^{+\infty} - 2 \int_{-\infty}^{+\infty} W \frac{\partial w}{\partial W} dW;$$

az első tag eltűnik, a második újabb parciális integrációval lesz:

$$-2 W w \Big|_{-\infty}^{+\infty} + 2 \int_{-\infty}^{+\infty} w dW,$$

az első tag ismét zérus, a második, ha még Z szerint integrálunk, a valószínűség definíciója szerint az egység kétszerese:

$$2 \int \int w dW dZ = 2.$$

Összefoglalva, (36) egyenletünk lesz:

$$\frac{d \overline{W^2}}{dt} + \frac{2}{MB} \overline{W^2} = \frac{Q}{M^2}. \quad (37)$$

Szorozva a (35) egyenletet WZ , illetőleg Z^2 -el és hasonlóan járva el, még a következő egyenleteket kapjuk:

$$\frac{d\overline{WZ}}{dt} + \frac{1}{MB} \overline{WZ} = \overline{W^2}, \quad (38)$$

$$\frac{d\overline{Z^2}}{dt} = 2\overline{WZ}. \quad (39)$$

Az első egyenlet integrálja:

$$\overline{W^2} = \frac{QB}{2M} + \left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M} \right) e^{-\frac{2t}{MB}}, \quad (40)$$

hol $\overline{W_0^2}$ állandó, a középértéket $t = 0$ időben jelenti. $\overline{W^2}$ -nek ezt az értékét (38)-ba behelyettesítve és integrálva kapjuk:

$$\begin{aligned} \overline{WZ} &= \frac{QB^2}{2} - MB \left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M} \right) e^{-\frac{2t}{MB}} \\ &+ ((\overline{WZ})_0 - QB^2 + MB \overline{W_0^2}) e^{-\frac{t}{MB}}, \end{aligned} \quad (41)$$

hol $(\overline{WZ})_0$ az átlagértéket $t = 0$ időben jelenti.

(41)-ből \overline{WZ} értékét (39)-be behelyettesítve, kapjuk:

$$\begin{aligned} \overline{Z^2} &= QB^2 t - M^2 B^2 \left(\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M} \right) (1 - e^{-\frac{2t}{MB}}) \\ &+ 2MB ((\overline{WZ})_0 - QB^2 + MB \overline{W_0^2}) (1 - e^{-\frac{t}{MB}}). \end{aligned} \quad (42)$$

Itt $\overline{Z_0^2} = 0$, ami azt jelenti, hogy $t = 0$ időben a részecske a koordinátarendszer kezdőpontjában volt.

Ha az idő nagy MB -hez képest, ami oly részeknél, melyek BROWN-féle mozgása észlelhető, körülbelül 10^{-8} sec. nagyságrendű, $\overline{W^2}$ (40) egyenlet szerint lesz:

$$\overline{W^2} = \frac{QB}{2M}.$$

Mivel (24a) és (31) szerint:

$$QB = \frac{3}{8Na^2 \sqrt{2\pi mkT}} \cdot \frac{8\pi}{3} Nm^2 a^2 \sqrt{\frac{8k^3 T^3}{\pi m^3}} = 2kT,$$

lesz:

$$\overline{W^2} = \frac{kT}{M},$$

azaz

$$\frac{1}{2} M \overline{W^2} = \frac{1}{2} kT;$$

megfelelően az æquipartíció törvényének.

A második tag állandó tényezője

$$\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M}$$

mutatja, hogy mennyire tér el az æquiparticiótól az állapot. Ha a részek $t=0$ időben a koordinátarendszer kezdőpontjában voltak, akkor

$$(\overline{WZ})_0 = 0;$$

és (41) egyenlet mindkét tagjának faktora $\overline{W_0^2} - \frac{QB}{2M}$.

Ha tehát t elég nagy, az első tag túlnyomó lesz, kapjuk:

$$\overline{Z^2} = QB^2 t = QB \cdot B \cdot t = 2kTBt.$$

Ez megfelel az EINSTEIN-féle formulának, hol B helyébe $\frac{1}{3\pi a\mu}$ lép, míg itt

$$B = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} \bar{c} \rho a^2}. \quad (43)$$

ZEILINGER a BROWN-féle mozgást más, nem rugalmas ütközésnek megfelelő határfeltételek mellett is megvizsgálta s az æquiparticiót és az EINSTEIN-féle formulát igazolta, de a B mozgékonytság számára más kifejezést talált.

16. §. A mágnesség elméletéhez.

1. A magnetonok, az Einstein—de Haas és Stern—Gerlach-effektus.

Már AMPÈRE a mágnesezhető testek mágnességét a molekulákban keringő elektromos áramokra vezette vissza. Ez a fel-fogás újabb támaszt nyert és konkrétabb formát vett az elektron-elméletben fel, mely szerint az elemi áramok keringő elektronok.

Ha egy testet, melyben mozgó elektronok vannak, külső mágneses térbe helyezünk, akkor annak hatása kétféleképp fog megnyilvánulni. Először a mozgó elektronok pályája deformálódni fog és ezáltal egyúttal módosulni fog a mozgó elektron által előidézett mágneses tér, azaz a test mágneses hatása. E módosítás által létrejövő mágneses tér mindig ellenkező irányú, mint a külső mágneses tér, mely ezt a módosítást létrehozta: a test diamágneses hatást fejt ki. A diamágnesség tehát a testek általános sajátága. Amennyiben egy molekulában leyő

elektronpályáknak külső mágneses tér hiányában nincs mágneses momentumuk, a diamágneses hatás az egyedüli, amely fellép. Ha azonban a molekula már eleve bír egy mágneses momentummal, a pályák elrendezése folytán, úgy a külső tér hatására az egyes molekulák mágneses momentumai, melyek külső tér hiányában a tér minden iránya szerint egyenletesen voltak eloszolva és így kifelé hatást nem gyakoroltak, rendeződni fognak, a test egy mágneses momentumot fog felvenni, melynek tere a külső, azt előidéző mágneses térrel egyirányú. Az ilyen testet paramágneses testnek nevezzük.

Ha a test mágneses momentuma csak az e töltésű és m tömegű elektronok mozgásából ered, akkor egy elektron mágneses momentuma lesz:

$$\mu = \hbar f = \frac{e}{\tau} f, \quad (1)$$

hol f az elektron pályája által körülfutott terület (zárt pálya esetében), τ egy körülfutás időtartama, $\frac{1}{\tau}$ a körülfutások száma az időegységben és így $i = \frac{e}{\tau}$ a pálya egy keresztmetszetén az időegységben átvitt töltések száma, azaz az áramintenzitás. Az e töltést itt úgynevezett elektromágneses egységekben fejeztük ki; ha elektrosztatikai egységekben fejezzük ki, a formulában $\frac{e}{c}$ áll.

Vektorok segélyével rögtön több elektron esetére általánosítva így fejezhetjük ki a momentumot:

$$m = \frac{1}{2} \sum e_i [\mathbf{r}_i, \mathbf{v}_i] = \frac{e}{2} \sum [\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i], \quad (2)$$

hol \mathbf{r}_i a molekula egy fix pontjából, mondjuk a tömegközéppontból az i -ik elektronhoz vont rádius vektor, \mathbf{v}_i az i -ik elektron sebessége.

Ehhez a mágneses momentumhoz egy mechanikai impulzus-momentum is tartozik, még pedig:

$$\mathfrak{M} = \sum m_i [\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i]; \quad (3)$$

egyenlő tömegek esetében:

$$\mathfrak{M} = m \sum [\mathbf{r}_i \mathbf{v}_i]. \quad (4)$$

A mágneses momentum és mechanikai impulzus-momentum közt (2) és (4) egyenlet szerint a következő általános összefüggés áll fenn mindazokban az esetekben, mikor a mágneses és mechanikai momentumok csak mozgó elektronoktól származnak

$$\mathfrak{M} = \frac{2m}{e} m, \quad (5)$$

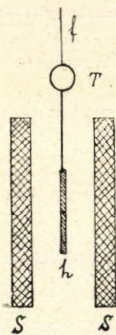
hol az $\frac{2m}{e}$ univerzális faktor $= -1,13 \cdot 10^{-7}$.

Ha felvesszük, hogy az elektronokon kívül a mag pozitív töltései is hozzájárulnak a momentumokhoz, akkor m_i különböző a (3) egyenlet egyes tagjainál, valamint a töltések előjele is (2)-ben. Mivel a pozitív mag tömege hydrogénnél az elektron tömegének 1847-szerese és a töltés ugyanakkora, mint az elektroné, ugyanahhoz a mechanikai momentumhoz elenyésző kis mágneses momentum tartozik. Pozitív mozgó töltések esetében tehát nem érvényes az (5) alatti egyenlet.¹

Az (5) egyenlet kísérletileg ellenőrizhető. Ugyanis ez az egyenlet nemcsak az egyes molekulákra, hanem az egész test mágneses és impulzus-momentumára is fennáll:

$$\sum \mathfrak{M} = \frac{2m}{e} \sum m = -1,13 \cdot 10^{-7} \sum m. \quad (6)$$

Az összefüggés ellenőrzése céljából EINSTEIN és DE HAAS² megállapították azt a forgató momentumot, mely egy testen felép, ha mágneses momentumát megváltoztatjuk; ugyanis a forgató momentum egyenlő lesz az impulzusmomentum fogyásával:



$$\delta = -\frac{d \sum \mathfrak{M}}{dt} = 1,13 \cdot 10^{-7} \frac{d \sum m}{dt}. \quad (7)$$

EINSTEIN és DE HAAS egy hosszú hengeralakú lágyvasmágnest (h) hossz tengelye körül rugalmas fonálra (f) függesztettek fel egy coaxiális szolenoid (S) belsejében. Ha a szolenoidban áramot létesítünk, a henger mágnesesződik, ha az áram irányát megfordítjuk, a mágneses tér iránya is megfordul, a henger ellenkező irányú és egyenlő nagy mágneses momentumot vesz fel, egyszersmind tengelye körül elfordul. Az elfordulás szögét egy a mágneshez erősített tükör (T) segítségével távcső és skála alkalmazásával a szokott módon meghatározták és belőle a forgató momentumot is kiszámították. A kísérletek,

¹ BRAUNBECK: Phys. Zeitschr. 23. p. 307. 1922.

² EINSTEIN és DE HAAS: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 17, p. 152 és p. 420. 1915.

EINSTEIN: Ugyanott. 18. p. 173. 1916.

DE HAAS: Ugyanott. 18. p. 423. 1916.

melyeket később többen¹ nagy pontossággal, a zavaró mellék-körülmények figyelembevételével ismételték, ahhoz a meglepő eredményhez vezettek, hogy a mechanikai és mágneses momentum hányadosa nem $\frac{2m}{e}$ hanem annak fele, azaz $\frac{m}{e}$. Ez úgylát-

szik egészen általánosan érvényes, mert nemcsak vasra, hanem kobaltra, nikkeltre és a HEUSLER-féle ötvözetre is fennáll.

Megerősítették ezt az eredményt BARNETT² kísérletei is, ki a kísérletet úgy fordította meg, hogy egy ferromágneses anyagból készült, de nem mágneses hengert tengelye körül gyors forgásba hozott és az ekkor fellépő mágneses momentumot határozta meg. Ekkor is fellép a «magnetomechanikai anomalia», azaz egy mechanikai momentumhoz kétszerakkora mágneses momentum tartozik, mint az elmélet szerint elvárható volna, ha csak negatív elektronoktól ered a mágneses momentum. Hogy ez az anomália pozitív töltések mozgásával értelmezhető-e, vagy az elektronok közt fellépő erők egy új sajátosságán alapul, ma még nem dönthető el, de mint tényt el kell fogadnunk.³

Ugyanez az anomália felmerül a ZEEMAN-effektusok értelmezésénél is.

A mágneses momentum nagyságát is megadhatjuk a BOHR-féle atomelmélet alapján (lásd. III. fejezet, 4. §.). Egy elektron impulzusmomentuma, mely egy oly pályán kering, melynek (fő)quantumszáma n , a BOHR-féle elmélet szerint:

$$\frac{nh}{2\pi}, \quad (8)$$

hol h a PLANCK-féle állandó és n egész szám. Tehát minden mágneses momentum a

$$\mu_1 = \frac{eh}{4\pi m} \quad (9)$$

elemi mágneses momentum egész számú többszöröse. μ_1 -et a BOHR-féle magnetonnak is nevezik, értéke:

$$\mu_1 = 9,21 \cdot 10^{-21} \text{ c. g. s.} \quad (10)$$

¹ BECK: Ann. d. Phys. 60. p. 109. 1919.

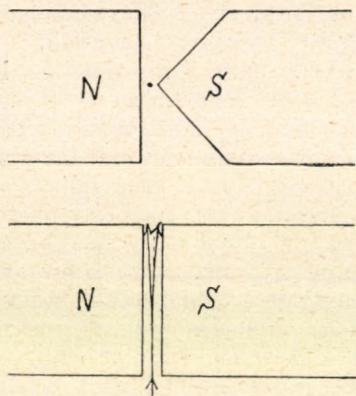
ARVIDSON: Phys. Zeitschr. 21. p. 88. 1920.

SUCSMITH és BATES: Proc. Roy. Soc. 104. p. 499. 1923.

² BARNETT: Bull. of the National Research Council. 3. Nr. 18. p. 235.

³ W. BRAUNBECK: l. c. S. I. BARNETT: Phys. Zeitschr. 24. p. 14. 1923. Mozgó pozitív töltések felvétele a ZEEMAN-effektus szempontjából nehézségbe ütközik. Újabban az egész kérdés COMPTON, GOUDSMIT és UHLENBECK ama feltevésével, hogy az elektron saját tengelye körül is forgó mozgást végez, új fázisba lépett. Lásd a második részt.

Az atom mágneses momentumának egyenes mérését valósították meg O. STERN és W. GERLACH.¹ Egy ezüstatomokból álló atomsugarat vákuumban egy inhomogén mágneses térben vezettek át és azután üveglemezen felfogták az atomokat. Az in-



35. ábra.

homogén mágneses teret úgy létesítették, hogy két mágneses pólus közt létesítettek teret, melyek közül az egyiket ékalakúnak képezték ki, a másikat pedig sík alakúnak választották. Az ék élénél a mágneses tér intenzitása erősen változik, a változás, azaz a gradiens elérte a 150,000 c.g.-s-t pro cm.

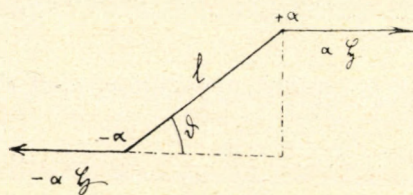
A tér \mathfrak{H} és a gradiens $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}$ iránya megegyezett.

A mágneses tér egy mágneses momentumra forgató hatáson kívül transzlatórius

hatást csakis abban az esetben gyakorol, ha a tér inhomogén. Ez az erő egyenlő a momentumnak a gradiens irányába eső komponensének a gradienssel való szorzatával:

$$\mu_n \cos \vartheta \cdot \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial s}, \quad (11)$$

ha a momentum a gradienssel ϑ szöget zár be. Ezt egyszerűen beláthatjuk, ha a mágnest, azaz a keringő elektronok rendszerét



36. ábra.

egy képzelt mágneses dipólussal helyettesítjük, melynek momentuma a két töltés távolsága, szorozva a pozitív töltés nagyságával:

$$\mu = a \cdot l, \quad (12)$$

hol a a pozitív mágneses töltés nagysága, l a töltések távolsága.

A momentum komponense a mágneses tér és gradiens irányában:

$$\mu \cos \vartheta = a \cdot l \cdot \cos \vartheta. \quad (13)$$

¹ O. STERN és W. GERLACH: Zeitschr. f. Phys. 8. p. 110. 1921.

O. STERN: Zeitschr. f. Phys. 7. p. 249. 1921.

A pozitív töltésre gyakorolt erő:

$$a \cdot \mathfrak{H}, \quad (14)$$

a negatívra

$$-a \cdot \mathfrak{H}', \quad (15)$$

hol \mathfrak{H}' egy $l \cos \vartheta$ távval eltoltt helyen veendő, tehát lesz TAYLOR-sorba fejtvé:

$$-a \cdot \mathfrak{H} - a \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial l} \cdot l \cos \vartheta. \quad (16)$$

Az összes translációs erő (14) és (16) szerint:

$$al \cdot \cos \vartheta \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial l}; \quad (17)$$

tehát megegyezik (11) egyenlettel. Ez az erő az atomsugár eltérítéséből határozható meg. Ez a módszer a mágneses momentumnak csak a gradiens irányába eső komponensét adja meg, annak abszolút értéke, ha ϑ ismeretlen, e kísérletből nem ismerhető fel.

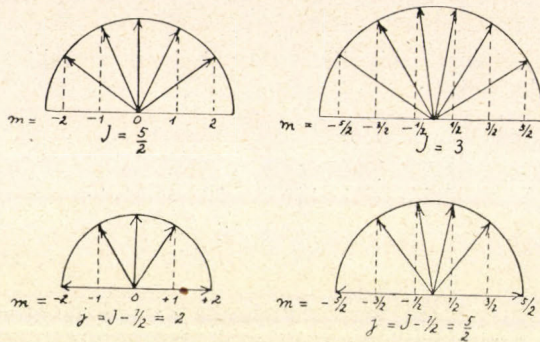
Ha a momentum mindenféle helyzetet foglalhat el a mágneses térrel szemben, akkor a kísérlet eredményére az volna elvárható, hogy az atomsugár nyoma az üveglemezen ki fog szélesedni, a sáv széleinek $\vartheta=0$ és $\vartheta=\pi$ érték felelne meg, amiből a momentum nagyságát meghatározhatnók. Ezzel a következtetéssel szemben a tapasztalat azt mutatja, hogy az atomsugár nyoma nem egy sáv, hanem két különböző eltérésnek megfelelő sáv volt, melyek ϑ két diszkrét értékének felelnek meg. A két sáv távolával körülbelül 10% hibahatárral megállapították, hogy a momentum két komponensének különbsége egy BOHR-féle magneton. Ezt értelmezhetjük úgy, hogy az egyik esetben a momentum a mágneses tér irányában, a másik esetben ellenkező irányban fekszik.

De úgy is értelmezhetjük, hogy az ezüstatom 3 BOHR-féle magnetonnal bír, melyek oly szöget zárnak be a mágneses térrel, hogy $\cos \vartheta = \pm \frac{1}{3}$.

Ez a meglepő, mechanikailag és elektrodinamikailag nem értelmezhető tény a quantumelmélet egyik alapvető feltevésének közvetlen kísérleti igazolása. A ZEEMAN-effektusok értelmezésére is nélkülözhetetlen. Anélkül, hogy e helyen mélyebben bebozsátkoznánk a quantumelméletbe, felemlítjük azt az általános feltevést, amelyet a quantumelmélet a mágneses momentumok irányítására feltesz. A quantumelmélet szerint¹ egy atom $j \cdot \frac{h}{2\pi}$

¹ W. PAULI: Phys. Zeitschr. 21. p. 615. 1920.

impulzuszórával bír, hol j az $1/2$ páros vagy páratlan számú többszöröse. A momentum csak oly helyzeteket foglalhat el az erőtérrel szemben, hogy az impulzuszórával vetülete az erő-



37. ábra.

térre $m \frac{h}{2\pi}$, hol m a következő $2j+1$ számú értéket veheti fel:

$$j, j-1, j-2, \dots, -j+1, -j, \quad (18)$$

és ennek megfelelően:

$$\cos \vartheta = \pm \frac{m}{j}, \quad (19)$$

SOMMERFELD szerint.

LANDÉ szerint az impulzus momentum $J \frac{h}{2\pi}$, ahol $J=j+1/2$ és m azokat a $2J$ értéket veszi fel, melyek kielégítik a

$$-|J-1/2| \leq m \leq |J-1/2|$$

egyenlőtlenséget és melyek egymástól az egységben különböznek.

Az eredő mágneses momentum számításánál, a középértékek képzésénél is tekintettel kell lenni arra, hogy a momentumok csak diszkrét fekvésekkel bírhatnak.

2. A paramágnesség Langevin-féle elméletének alapvonalai.

Paramágneses anyagoknál az előbbieket szerint feltesszük, hogy minden molekulában egy μ momentummal bíró magneton foglal helyet. Külső mágneses tér hiányában a rendezetlen mo-

mentumok összehatása zérus, külső tér hatására a magnetonok rendeződnek, ami által külső mágneses momentum lép fel.

Ha I_1 a térfogategység, I a mol. mágneses momentuma, akkor fennáll:

$$I_1 = \chi H, \quad (20)$$

ha H a mágneses térintenzitás, \mathfrak{H} , abszolút értéke és χ a susceptibilitás. A mágneses indukciót, \mathfrak{B} -t, és a permeabilitást, μ_p -t, a következő egyenletek definiálják:

$$\mathfrak{B} = \mu_p \mathfrak{H} = \mathfrak{H} + I_1 = (1 + \chi) \mathfrak{H}, \quad (21)$$

hol:

$$1 + \chi = \mu_p. \quad (22)$$

A telítési mágneseződés az, mikor az összes magnetonok a tér irányába állottak be; ez csak abszolút zérus temperaturánál, $T=0$, vagy végtelen erős mágneses térenél $H=\infty$, következik be. Más hőmérsékleten a molekulák kinetikai energiája a magnetonok teljes beállását megakadályozza. A telítési mágneseződés momentuma pro mol., ha N az AVOGADRO-féle szám:

$$I_0 = N \cdot \mu.$$

A magnetonok tengelyeinek eloszlását a MAXWELL—BOLTZMANN-féle törvény segítségével kapjuk meg. Ezért határozzuk meg egy magneton potenciális energiáját, mely α -szöget képez a mágneses térintenzitással.

A végzett munka, mialatt a magneton $d\alpha$ -szöggel elfordul:

$$dA = -H\mu \sin \alpha d\alpha = -d\Phi, \quad (23)$$

honnét a potenciális energia:

$$\Phi = -H\mu \cos \alpha + \text{Const.}$$

Ha a konstanst úgy választjuk, hogy a potenciális energia $\alpha = 0$ -nál zérus legyen:

$$\Phi = H\mu (1 - \cos \alpha). \quad (24)$$

A magnetonok száma, melyek a mágneses térrel α és $\alpha + d\alpha$ közti szöget zárnak be, arányos az α és $\alpha + d\alpha$ nyílással bíró kúpok által határolt térszöggel, $2\pi \sin \alpha \cdot d\alpha$ -val:

$$F(\alpha) d\alpha = Nce^{-\frac{\Phi}{kT}} \cdot \sin \alpha d\alpha = Nce^{\frac{\mu H}{kT} \cos \alpha} \cdot \sin \alpha d\alpha. \quad (25)$$

Az összes magnetonok számát, N -et, megkapjuk, ha α értékeire 0-tól π -ig integrálunk, amiből a C konstanst meghatározhatjuk:

$$N = \int_0^\pi F(a) da. \quad (26)$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$a = \frac{\mu H}{kT}, \quad (27)$$

$$x = \cos a, \quad dx = -\sin a \cdot da \quad (28)$$

a 0 és π határainak az x 1 és -1 határai felelnek meg. Ezekkel integrálunk, lesz:

$$N = CN \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = N \frac{2C}{a} \frac{e^a - e^{-a}}{2} = NC \cdot \frac{2}{a} \mathfrak{S}in a, \quad (29)$$

hol $\mathfrak{S}in a$ a hiperbolikus sinust jelenti. Egy mol. összes momentuma lesz:

$$I = \sum \mu \cos a_i = NC \mu \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx, \quad (30)$$

$$\begin{aligned} I &= NC \mu \left\{ \frac{1}{a} [x e^{ax}]_{-1}^{+1} - \frac{1}{a} \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx \right\} \\ &= \frac{2NC\mu}{a} \left\{ \frac{e^a + e^{-a}}{2} - \frac{1}{a} \frac{e^a - e^{-a}}{2} \right\}. \end{aligned} \quad (31)$$

Ismét hiperbolikus függvényeket vezetve be:

$$I = C \frac{2N\mu}{a} \left(\mathfrak{C}os a - \frac{1}{a} \mathfrak{S}in a \right). \quad (32)$$

Elosztva (32) egyenletet (29) egyenlettel kapjuk:

$$I = N\mu \left\{ \frac{\mathfrak{C}os a}{\mathfrak{S}in a} - \frac{1}{a} \right\}, \quad (33)$$

mivel $N\mu = I_0$, lesz:

$$\frac{I}{I_0} = \mathfrak{C}tg a - \frac{1}{a}, \quad (34)$$

hol:

$$a = \frac{\mu H}{kT}. \quad (34_a)$$

Ez az egyenlet megadja a mágneseződés függését a térintenzitástól és a temperaturától. Tárgyalásánál szorítkozunk először arra az esetre, ha a kicsiny, azaz $a \ll 1$, vagyis $\frac{\mu H}{kT} \ll 1$. Ez a feltétel

magas hőmérsékleten és kis külső mágneses térintenzitás esetében van kielégítve.

Az egyenlet a szerinti hatványsorba való fejtése és a lineáris tagokra való szorítkozás által kapjuk az

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{3} \quad (35)$$

egyenletet, melyet azonban közvetlenül is megkaphatunk (29) és (30)-ból, ha az integrandust sorbafejtjük, tagonként integrálunk és csak az első tagokat tartjuk meg. Így (29) lesz:

$$\begin{aligned} 1 &= C \int_{-1}^{+1} e^{ax} dx = C \int_{-1}^{+1} (1 + ax + a^2 x^2 + \dots) dx = \\ &= C \left(2 + \frac{2a^2}{3} + \dots \right) \sim 2C, \end{aligned} \quad (36)$$

ha csak a lineáris tagjait tartjuk meg, (30) pedig

$$I = I_0 C \int_{-1}^{+1} x e^{ax} dx = I_0 C \int_{-1}^{+1} (x + ax^3 + \dots) dx = I_0 C \left(\frac{2a}{3} + \dots \right). \quad (37)$$

Elosztva (37)-et (36)-al, kapjuk (35)-öt:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{3} \frac{2}{2 + \frac{2a^2}{3}} \sim \frac{a}{3}, \quad (38)$$

ha a -nak csak lineáris tagjait tartjuk meg.

Az $\frac{1}{3}$ faktor nem más, mint x^2 , azaz $\cos^2 \alpha$ középértéke:

$$\overline{x^2} = \overline{\cos^2 \alpha} = \frac{\int_{-1}^{+1} x^2 dx}{\int_{-1}^{+1} dx} = \frac{1}{3}. \quad (39)$$

Ha a magnetonok csak diszkrét szögek sorát zárhatják be a mágneses térintenzitással (18) és (19) feltételeknek megfelelően, akkor az átlagértékek is módosulnak. Így $\cos \vartheta = \pm \frac{m}{j}$ lévén, ha

$$j = \frac{1}{2}, \quad \overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{\left(\frac{1}{2}\right)^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2}{\frac{1}{2}} = 1,$$

$$\begin{aligned}
 j=1, \overline{\cos^2 \vartheta} &= \frac{1^2 + 0^2 + (-1)^2}{3} = \frac{2}{3}, \\
 j=\frac{3}{2}, \overline{\cos^2 \vartheta} &= \frac{1^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + \left(-\frac{1}{3}\right)^2 + 1}{4} = \frac{5}{9} \\
 j=2, \overline{\cos^2 \vartheta} &= \frac{1^2 + \left(\frac{1}{2}\right)^2 + 0^2 + \left(-\frac{1}{2}\right)^2 + 1^2}{5} = \frac{1}{2} \\
 j=3, \overline{\cos^2 \vartheta} &= \frac{1^2 + \left(\frac{2}{3}\right)^2 + \left(\frac{1}{3}\right)^2 + 0 + \left(-\frac{1}{3}\right)^2 + \left(-\frac{2}{3}\right)^2 + 1^2}{7} = \frac{4}{9}.
 \end{aligned} \tag{40}$$

Ha a (35) egyenlettel a középértékek e kifejezéseit tekintetbe vesszük, akkor az I és I_0 -ra vonatkozó mérésekből μ számára oly értékeket kapunk, melyek összeegyeztethetők azzal, hogy a molekula mágneses momentumai a BOHR-féle magneton egész számú többszörösei.¹ Azonban itt még sok kérdés vár tisztázásra úgy a kísérleti oldalon, mint az elmélet részéről. Az anomális ZEEMAN-effektusok elmélete arra vezet, hogy az atom bizonyos állapotában nem $2j$ a mágneses momentum, hanem $2j \cdot \frac{g}{2}$, hol g a LANDÉ-féle faktor, melynek egyszerű racionális kifejezését ismerjük, de értelmezése nagy nehézségekbe ütközik.²

A paramágnesség elméletét a quantumelmélet szempontjából részletesen kidolgozták WEYSENHOFF,³ ROTSZAJN⁴ és REICHE.⁵

Ezek után visszatérve a (35) egyenlethez azt, ily alakban írhatjuk, ha I_0 és a értékeit bevezetjük:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\mu H}{3kT} = \frac{N\mu \cdot H}{3RT} = \frac{I_0}{3R} \cdot \frac{H}{T}, \tag{41}$$

azaz

$$I = \frac{I_0^2}{3R} \cdot \frac{H}{T} = C \cdot \frac{H}{T}, \tag{42}$$

hol C a CURIE-féle állandó. A mágnesezés arányos a térintenzitással és fordítva arányos a temperatúrával. Ez a CURIE-féle

¹ A. SOMMERFELD: Atombau und Spektrallinien. 4. Aufl. 1924.

² Lásd a ZEEMAN-effektus tárgyalását a második részben.

³ I. v. WEYSENHOFF: Ann. d. Phys. 51. p. 285. 1916.

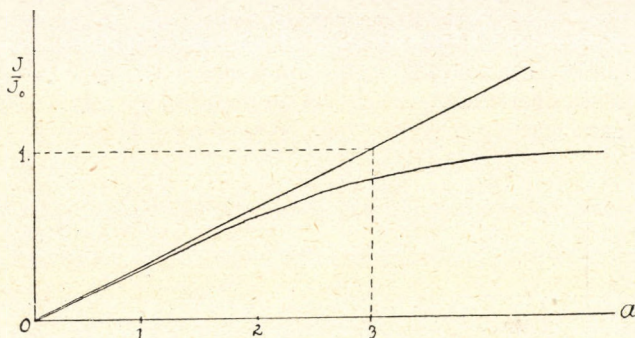
⁴ S. ROTSZAJN: Ann. d. Phys. 57. p. 81. 1918.

⁵ F. REICHE: Ann. d. Phys. 54. p. 401. 1917.

törvény azonban csak $a \ll 1$ esetben érvényes. Általánosabb esetben a (34) egyenletre kell visszatérni mely szerint:

$$\frac{I}{I_0} = \operatorname{ctg} a - \frac{1}{a}.$$

Grafikusan feltüntetve a $\frac{I}{I_0}$ mágneses telítés függését a -tól a következő görbét kapjuk: A CURIE-féle törvénynek a görbe kez-



38. ábra.

dete, mely közelítőleg egyenes, felel meg. Paramágneses anyagoknál még erős terek esetében is a görbe kezdetén vagyunk.

Így oxygennél a következő értékeknek:

$$I_0 = 8,3 \cdot 10^6,$$

$$C = \frac{I_0^2}{3R} = 4 \cdot 10^{-2},$$

$$I = 2,9 \cdot 10^3,$$

$$H = 3 \cdot 10^4 \text{ GAUSS},$$

$$T = 300 \text{ abs},$$

$$a \sim \frac{1}{300} \text{ értéke felel meg.}$$

A paramágneses anyagok között a ferromágneses anyagok azáltal tűnnek ki, hogy azoknál a molekulák kölcsönös hatása nem hanyagolható el. P. WEISS¹ a molekulák kölcsönös hatásáról úgy ad számot, hogy felteszi azt, hogy azok a külső mágneses térrel arányos teret létesítenek, mely hozzáadódik a külső térhez.

Az egész különbség az eddigi tárgyalással szemben az, hogy

¹ P. WEISS: Journ. de Phys. (4).6. p. 661, 1907. Jahr. d. Rad. u. Elektr. 5, p. 212, 1908.

H helyébe $H + H_i$ lép, hol H_i arányos a mágnesezés momentumával:

$$H_i = \varrho I, \quad (43)$$

tehát:

$$\Phi = -\mu(H + \varrho I) \cos \alpha \quad (44)$$

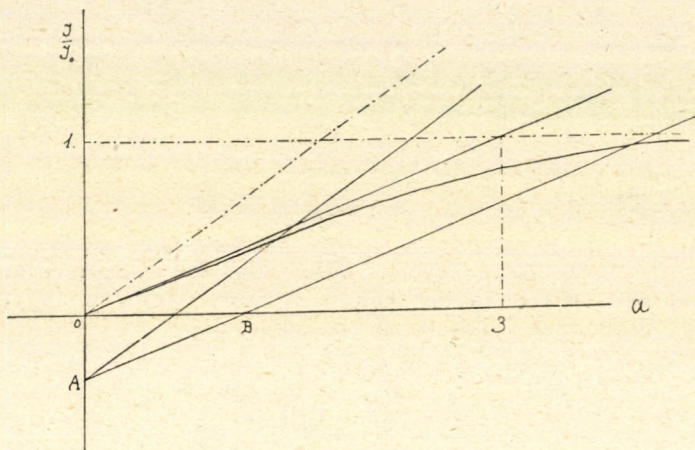
és:

$$a = \frac{\mu(H + \varrho I)}{kT}, \quad (45)$$

(34) marad:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} - \frac{1}{a}, \quad (46)$$

(45) és (46) tartalmazzák a ferromágneses anyagok elméletét. A különbség paramágneses és ferromágneses anyagok közt az, mint ideális gázok és a VAN DER WAALS-féle egyenletnek meg-



39. ábra.

felelő állapotú gázok közt, hol szintén a molekulák kölcsönhatása mérvadó.

A^{*}(45) egyenlethől:

$$-\frac{\varrho I_0}{H} \cdot \frac{I}{I_0} + \frac{kT}{\mu H} a = 1. \quad (47)$$

Grafikusan feltüntetve az $\frac{I}{I_0}$ és a síkon, azt látjuk, hogy

$$I = 0, \text{ ha } a = \frac{\mu H}{kT} = OB, \quad (48)$$

$$a = 0, \text{ ha } \frac{I}{I_0} = -\frac{H}{\varrho I_0} = OA. \quad (49)$$

Ha H állandó és T változik, a (47) egyenlet egy oly egyenes egyenlete, mely A pont körül forog.

Ha ellenben T állandó, H változó, H -val való szorzás után kapjuk a következő egyenletet:

$$-\varrho I + \frac{k a T}{\mu} = H. \quad (50)$$

Ha H változik, csak az egyenlet abszolút tagja változik, azaz az egyenes önmagával párhuzamosan eltolódik.

Az egyenes hajlásszöge (47) szerint:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\frac{kT}{\mu H}}{\frac{\varrho I_0}{H}} = \frac{kT}{\varrho \mu I_0} = \frac{RT}{\varrho I_0^2}. \quad (51)$$

Eltűnő külső mágneses tér határesetében:

$$\lim H = 0, \quad \lim OA \sim 0. \quad (52)$$

Ez esetben az egyenes és a megfelelő (46) egyenlet által megadott görbe metszésére két esetet különböztetünk meg:

a) Két metszéspont lesz, ha

$$\operatorname{tg} \alpha < \frac{1}{3}, \quad \text{azaz} \quad \frac{RT}{\varrho I_0^2} < \frac{1}{3}, \quad (53)$$

ami azt jelenti, hogy a temperatura kisebb, mint egy kritikus θ temperatura:

$$T < \theta = \frac{\varrho I_0^2}{3R}. \quad (54)$$

b) Egy metszéspont lesz, ha

$$\operatorname{tg} \alpha > \frac{1}{3}, \quad T > \theta. \quad (55)$$

Az a) feltétel kielégítése esetében van olyan $T < \theta$ temperatura, hol zérus mágneses térhez két metszéspontot kapunk, azaz két mágnesesződést, melyek egyike nem zérus. Ez a permanens mágnesek esete.

Magas hőmérsékleten:

$$T \gg \theta. \quad (56)$$

Az OA nagy és az egyenes igen meredek fekvésű.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{a}{3} = \frac{\mu(H + \varrho I)}{3kT} = \frac{\mu}{3kT} \left(H + \varrho I_0 \frac{I}{I_0} \right). \quad (57)$$

Megoldva az egyenletet $\frac{I}{I_0}$ -ra:

$$\frac{I}{I_0} = \frac{\frac{\mu}{3kT} H}{1 - \frac{q I_0 \mu}{3kT}} = \frac{\frac{\mu}{3kT} H}{1 - \frac{\theta}{T}} = \frac{\frac{I_0}{3R} H}{T - \theta} = \frac{1}{I_0} \frac{C \cdot H}{T - \theta}, \quad (58)$$

hol C a CURIE-féle szám.

A ferromágnesség sok érdekes, részben kevésbé tisztázott jelenségének tárgyalásába nem bocsátkozhatunk.¹

17. §. Az Einstein—Fokker-féle tétel.

A BROWN-féle mozgás elméletére vonatkozó vizsgálatában EINSTEIN² egy igen termékenynek bizonyult tételt vezetett le, mely számos azonos szerkezetű rendszer stacionárius állapotára vonatkozik, melyek külső szabálytalan behatásoknak vannak alávetve. Ezt a tételt FOKKER³ azután általánosította arra az esetre, mikor a külső behatás eredménye a rendszer állapotától függ; de megelégedett az általánosított tétel kimondásával, melynek bizonyítását először PLANCK⁴ adta meg. Mivel ez a tétel a statisztikai mechanikában számos alkalmazást talál, így a sugárzás elméletében, a BROWN-féle mozgás tárgyalásánál stb., foglalkoznunk kell vele.

Gondoljunk adva nagy számú azonos szerkezetű független rendszert. A rendszerek száma legyen N . A rendszer állapotát teljesen vagy részben határozza meg egy paraméter q , mely 0-tól ∞ -ig változhatik. Ilyen paraméter egy egyenesen mozgó test sebessége, egy harmonikus rezgést végző tömegpont energiája stb. A rendszerek száma a paraméter q és $q+dq$ értékei közt legyen:

$$NW(q) dq, \quad (1)$$

hol:

$$\int_0^{\infty} W(q) dq = 1. \quad (2)$$

A $W(q)$ függvény határozza meg a rendszerek eloszlását a paraméter értékeire és azért az eloszlás sűrűségének is nevezhetjük. Tételünk a $W(q)$ megváltozására τ idő alatt vonatkozik.

¹ Lásd. DEBYE cikkét a MARX: Handbuch der Radiologie. VI. kötete.

² A. EINSTEIN: Ann. d. Phys. 19. p. 37. 1906.

³ A. FOKKER: Ann. d. Phys. 43. p. 812. 1914.

⁴ M. PLANCK: Sitzungsber. d. preuss. Akademie. Jahrgang 1917. I. p. 324.

A q paraméter megváltozhatik többféle okból:

1. Külső behatások kizárásával, ez a változás τ idő alatt legyen r'' ; például csillapodó rezgésnél.

2. Szabályos külső behatások folytán; például külső erőter hatására. Ez legyen r' .

1. és 2. változást az jellemzi, hogy a változás a rendszer állapotától, tehát q -tól függ.

3. A rendszer ki lehet téve «szabálytalan» külső behatásoknak, mint molekulák lökéseinek, külső sugárzásnak, melynek amplitúdója és fázisa szabálytalanul változik. E változások értéke τ időben legyen r . Fordítsuk figyelmünket legelőször ez utóbbi változásokra. Tegyük fel, hogy a paraméter megváltozása kicsiny a paraméterhez képest, azaz:

$$|r| \ll q. \quad (3)$$

A paraméter r megváltozása azoknál a rendszereknél, melyek t időben a paraméternek ugyanazzal az értékével bírnak, egészen különböző lesz. Általában N' számú ilyen rendszer közül azok száma, melyeknél a változás r és $r+dr$ közt lesz, legyen:

$$N' \Phi(q, r) dr, \quad (4)$$

hol

$$\int_{-R}^{+R} \Phi(q, r) dr = 1, \quad (5)$$

ha R jelenti azt a legnagyobb r -t, mely τ időben egyáltalában előfordulhat. Feltesszük, hogy R is kicsiny q -hoz képest:

$$R \ll q. \quad (6)$$

$\Phi(q, r) dr$ a valószínűsége annak, hogy egy rendszer, mely a paraméter q értékével bír, r és $r+dr$ közti elmozdulást fog szenvedni.

Az állapoteloszlás sűrűsége megváltozásának meghatározására vegyük azokat a rendszereket tekintetbe, melyek t időben a paraméter q és $q+dq$ közti értékeivel bírnak, hol dq legyen kicsiny a paraméter megváltozásának középértékével szemben. Ez esetben a dq tartományt τ idő alatt az összes benne levő rendszerek elhagyták. Helyettük szomszédos tartományból rendszerek jutottak be a dq tartományba. Ezek számának meghatározására vegyünk egy q' és $q'+dq'$ intervallumot tekintetbe úgy, hogy dq' kicsiny dq -hoz képest:

$$dq' \ll dq. \quad (7)$$

Ha ebben a tartományban t időben

$$N' = NW(q') dq'$$

számú rendszer van, akkor ez N' rendszer közül τ idő múlva a dq tartományba azok jutnak, melyek elmozdulása, r , $q - q'$ és $q + dq - q'$ közti értékkel bír. Ezek száma (4) szerint:

$$N' \Phi(q', q - q') dq = NW(q') dq' \Phi(q', q - q') dq. \quad (8)$$

Az összes, a dq tartományba belépő rendszerek számát megkapjuk, ha a (8) kifejezést q' -re $q - R$ -től $q + R$ -ig integráljuk:

$$Ndq \int_{q-R}^{q+R} W(q') \Phi(q', q - q') dq'; \quad (9)$$

vagy ha integrációs változónak q' helyett $r = q - q'$ -t vezetjük be:

$$Ndq \int_{-R}^R W(q - r) \Phi(q - r, r) dr. \quad (10)$$

Az eloszlás megváltozása a τ idő alatt lesz:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \tau = \int_{-R}^{+R} W(q - r) \Phi(q - r, r) dr - W(r). \quad (11)$$

Az integrandust q környezetében sorba fejtve, kapjuk:

$$\begin{aligned} W(q - r) \Phi(q - r, r) &= W(q) \Phi(q, r) - r \frac{\partial}{\partial q} \{W(q) \Phi(q, r)\} + \\ &+ \frac{r^2}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \{W(q) \Phi(q, r)\} + \dots \end{aligned} \quad (12)$$

Behelyettesítve (11)-be és tekintetbe véve, hogy

$$\int_{-R}^{+R} \Phi(q, r) dr = 1,$$

és $W(q)$ független az r -től, a (11)-ből adódik:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} \tau &= - \frac{\partial}{\partial q} \left\{ W(q) \int_{-R}^{+R} r \Phi(q, r) dr \right\} + \\ &+ \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \left\{ W(q) \int_{-R}^{+R} r^2 \Phi(q, r) dr \right\} + \dots \end{aligned} \quad (13)$$

Ebben az egyenletben:

$$\int_{-R}^{+R} r \Phi(q, r) dr = \bar{r}; \quad (14)$$

a q megváltozásának átlagértéke, továbbá:

$$\int_{-R}^{+R} r^2 \Phi(q, r) dr = \bar{r}^2 \quad (15)$$

a megváltozás négyzetének átlaga, melynek bevezetésével egyenletünk lesz, ha a másodfokúnál magasabb tagokat elhagyjuk:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \tau = - \frac{\partial}{\partial q} \{ W(q) \bar{r} \} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \{ W(q) \bar{r}^2 \}. \quad (16)$$

Ez egyenlet második tagja általában véve nem kicsiny az elsőhöz képest, mert általában \bar{r}^2 nagy \bar{r}^2 -hez képest.

Ha a rendszertelen r változásokon kívül az (1) és (2) alatt felsorolt szabályos változásokat is tekintetbe vesszük, egyenletünk csak annyiban módosul, hogy r helyébe $r + r' + r''$ -t kell tennünk. Mivel r' és r'' minden rendszernél, melynél q értéke megegyezik, ugyanaz, $\bar{r}' = r'$ és $\bar{r}'' = r''$.

Ha r' és r'' nagyságrendje megegyezik \bar{r} nagyságrendjével, akkor $\bar{r}^{\prime 2} = r'^2$ nagyságrendje kicsiny lesz \bar{r}^2 -hez képest is, mert $\bar{r}^2 \gg r'^2$. Ugyanez áll r'' -re is. Ezért az:

$$\begin{aligned} \overline{(r + r' + r'')^2} &= \bar{r}^2 + \bar{r}'^2 + \bar{r}''^2 + 2\bar{r}\bar{r}' + 2\bar{r}\bar{r}'' + 2\bar{r}'\bar{r}'' \\ &= \bar{r}^2 + r'^2 + r''^2 + 2r'\bar{r} + 2r''\bar{r} + 2r'r'' \end{aligned} \quad (17)$$

kifejezésben \bar{r}^2 mellett a többi tag elhanyagolható és (16) egyenlet helyett kapjuk a következőt:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \tau = - \frac{\partial}{\partial q} \{ W(q) (\bar{r} + r' + r'') \} + \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial q^2} \{ W(q) \bar{r}^2 \}. \quad (18)$$

Stacionárius állapotban az eloszlás nem változik, az egyenlet baloldala eltűnik. Ennek feltétele:

$$W(q) (\bar{r} + r' + r'') + \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial q} \{ W(q) \bar{r}^2 \} = \text{konst.} \quad (19)$$

A konstans értéket, ha W és $\frac{\partial W}{\partial q}$ folytonosak, megkapjuk abból a feltételből, hogy $q = \infty$ értéknél $W = 0$, ami (2) egyenletünkéből

közvetlenül adódik és hogy $\frac{\partial W}{\partial q} = 0$, ami a folytonosságból következik. A konstans értéke ezek szerint zérus. Ha azonban q bizonyos szinguláris értékénél W vagy $\frac{\partial W}{\partial q}$ nem volna folytonos, nem következtethetnénk a konstans eltűnésére.

Ha a konstans nem tűnik el, ez azt jelenti, hogy bár minden dq tartományban a rendszerek száma változatlan ugyan, de azok egy stacionárius «áramlást» mutatnak oly értelemben, hogy a tartományba be- és kilépő rendszerek száma ugyanannyi.¹

Az EINSTEIN—FOKKER-féle tétel általánosítható tetszőszerinti számú paraméter esetére is. Ha a paraméterek, q_1, q_2, \dots, q_n , az eloszlás sűrűsége $W(q_1, q_2, \dots, q_n)$ és, a paraméterek sokaságának egy $dQ = dq_1 dq_2 \dots dq_n$ tartományában

$$NW(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 dq_2 \dots dq_n$$

rendszer van, akkor (2) általánosítása:

$$\int_0^\infty \int_0^\infty \dots \int_0^\infty W(q_1, q_2, \dots, q_n) dq_1 dq_2 \dots dq_n = 1. \quad (20)$$

A $dQ' = dq'_1 dq'_2 \dots dq'_n$ tartományban levő N' rendszer közül azoknak a rendszereknek száma, melyeknél q_i szabálytalan változása r_i , a következő:

$$N' \Phi(q'_1, q'_2, \dots, q'_n; r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n. \quad (21)$$

Fennáll:

$$\int_{-R_1}^{+R_1} \int_{-R_2}^{+R_2} \dots \int_{-R_n}^{+R_n} \Phi(q'_i; r_i) dr_1 \dots dr_n = 1, \quad (22)$$

hol $R_i \ll q_i$.

Ha a dQ tartomány elég kicsiny, akkor τ idő múlva az összes benne levő rendszerek eltávoznak belőle. A szomszédos dQ' tartományból belép

$$NW(q'_i) dQ' \Phi(q'_i; q_i - q'_i) dQ \quad (23)$$

számú rendszer. Az összes belépő rendszereket dQ' szerinti integrációval kapjuk meg. Ezek száma lesz, ha integrációs változóknak a

$$q_i - q'_i = r_i \quad (24)$$

mennyiségeket vezetjük be:

$$\mathfrak{N} = NdQ \int_{-R_1}^{+R_1} \int_{-R_2}^{+R_2} \dots \int_{-R_n}^{+R_n} W(q_i - r_i) \Phi(q_i - r_i, r_i) dr_1 dr_2 \dots dr_n. \quad (25)$$

¹ Lásd PLANCK: L. c. (176. oldalon) p. 329—331.

$\frac{\partial W}{\partial t} \tau$, ez integrál és $W(q_i)$ különbsége, lesz:

$$\frac{\partial W}{\partial t} \tau = \Re - W(q_i). \quad (26)$$

Hasonlóan járva el, mint egy változó esetében: az integrandust az r_i -k szerint sorba fejtve és bevezetve a középértékeket, valamint az 1. és 2. változásnak megfelelő r'_i , r''_i értékeket, kapjuk a következő egyenletet:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial t} \tau = & - \sum_{i=1}^n \frac{\partial}{\partial q_i} W(q_i) (\bar{r}_i + r'_i + r''_i) + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} \{ W(q_i) \bar{r}_i \bar{r}_j \}. \end{aligned} \quad (27)$$

Stacionárius állapotban $\frac{\partial W}{\partial t} = 0$, az egyenlet baloldala eltűnik. Ebből következik, hogy fennállanak a következő egyenletek:

$$W(q_i) (\bar{r}_i + r'_i + r''_i) + \frac{1}{2} \sum \frac{\partial}{\partial q_j} \{ W(q_i) \bar{r}_i \bar{r}_j \} = \text{konst}, \quad (28)$$

hol ismét folytonos W és $\frac{\partial W}{\partial q_i}$ esetében a konstans zérus lesz.

18. §. A Liouville-féle és Dirichlet-féle integrál.

A statisztikai mechanika matematikai apparátusának főrésze sokszoros integrálok kiszámításából áll. Ilyen sokszoros integrálok kiszámítására vonatkozik az jelen fejezetben¹ követett eljárás.

Először egy segédtevélt vezetünk le. A gammafüggvényt a következő integrál definiálja:

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} dx. \quad (1)$$

a helyébe b -t, x helyébe y -t téve és a két egyenletet összeszorozva kapjuk:

$$\Gamma(a) \Gamma(b) = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} e^{-y} y^{b-1} dx dy. \quad (2)$$

¹ Lásd WASSMUTH: Statistische Mechanik.

Vezessünk be új változókat:

$$x = uv, \quad (3)$$

$$y = u(1-v), \quad (4)$$

azaz:

$$u = x + y \quad (5)$$

$$v = \frac{x}{x+y}. \quad (6)$$

Az integrál határainak megállapítására vegyük tekintetbe, hogy a régi integrációs tartománynak az új változók ama tartománya felel meg, amelynél u 0-tól ∞ -ig, v pedig 0-tól 1-ig változik.

A függvénydetermináns:

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial x}{\partial u} & \frac{\partial x}{\partial v} \\ \frac{\partial y}{\partial u} & \frac{\partial y}{\partial v} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} v & u \\ 1-v & -u \end{vmatrix} = -u. \quad (7)$$

A (2) integrál ezek tekintetbevételével a következő lesz:

$$\begin{aligned} \Gamma(a) \Gamma(b) &= \int_0^\infty \int_0^1 e^{-u} u^{a+b-1} v^{a-1} (1-v)^{b-1} du dv \\ &= \left\{ \int_0^\infty e^{-u} u^{a+b-1} du \right\} \int_0^1 v^{a-1} (1-v)^{b-1} dv \quad (8) \\ &= \Gamma(a+b) \int_0^1 v^{a-1} (1-v)^{b-1} dv. \end{aligned}$$

A jobboldalon fellépő integrál lesz:

$$\int_0^1 v^{a-1} (1-v)^{b-1} dv = \frac{\Gamma(a) \Gamma(b)}{\Gamma(a+b)}. \quad (9)$$

Ez előkészítés után vegyük tekintetbe a következő integrált:

$$W_2 = \iint f(x+y) x^{k-1} y^{l-1} dx dy, \quad (10)$$

hol az integrációs változók tartományát úgy korlátozzuk, hogy kikötjük, hogy:

$$x + y < h, \quad \text{hol } h > 0;$$

és

$$x > 0, \quad y > 0,$$

tehát

$$W_2 = \int_0^h x^{k-1} dx \int_0^{h-x} f(x+y) y^{l-1} dy. \quad (11)$$

Az integráció tartománya kiterjed a pozitív koordinátatengelyek és az $x+y=h$ egyenes, mely mindegyik koordinátatengelyből h darabot metsz le, által határolt háromszögalakú tartományra.

Ha most (3) és (4) substitúcióval u -t és v -t bevezetjük, $u=x+y$ határai az integrálásnál 0 és h lesznek, $v = \frac{x}{u}$ határai pedig 0 és 1.

Az integrál tehát lesz:

$$\begin{aligned} W_2 &= \int_0^h du u^{k+l-1} f(u) \int_0^1 v^{k-1} (1-v)^{l-1} dv \\ &= \frac{\Gamma(k) \Gamma(l)}{\Gamma(k+l)} \int_0^h f(u) u^{k+l-1} du. \end{aligned} \quad (12)$$

Egy kettős integrált egy egyszeres integrállá alakítottunk át. Hasonló redukciók sorával megkaphatjuk (12) egyenlet általánosítását n változó esetére is:

$$\begin{aligned} W_n &= \int \dots \int f(x_1 + x_2 + \dots + x_n) x_1^{k_1-1} x_2^{k_2-1} \dots x_n^{k_n-1} dx_1 dx_2 \dots dx_n \\ &= \frac{\Gamma(k_1) \Gamma(k_2) \dots \Gamma(k_n)}{\Gamma(k_1 + k_2 + \dots + k_n)} \int_0^h f(y) y^{k_1 + k_2 + \dots + k_n-1} dy, \end{aligned} \quad (13)$$

hol

$$x_i > 0, \quad x_1 + x_2 + \dots + x_n < h > 0.$$

Ez az egyenlet fejezi ki LIOUVILLE integráltételét. Ennek specializálása a DIRICHLET-féle integrál, melyet a LIOUVILLE-féléből megkapunk, ha:

$$f = 1 \quad \text{és} \quad h = 1.$$

Ekkor a jobboldali integráció elvégzése ad: $\frac{1}{k_1 + k_2 + \dots + k_n}$ -et.

Tekintetbe véve még, hogy, amint (1) és (9) segélyével könnyen belátható,

$$n \Gamma(n) = \Gamma(n+1),$$

a DIRICHLET-féle integrál lesz:

$$\begin{aligned} W_n &= \frac{\Gamma(k_1) \Gamma(k_2) \dots \Gamma(k_n)}{\Gamma(k_1 + k_2 + \dots + k_n + 1)} = \\ &= \int \dots \int x_1^{k_1-1} x_2^{k_2-1} \dots x_n^{k_n-1} dx_1 dx_2 \dots dx_n. \end{aligned} \quad (14)$$

Ezeket az integrálokat átalakíthatjuk új változók bevezetésével. Csak arra az esetre szorítkozunk, amelyre e könyvben szükségünk van. Az új változók legyenek $\xi_1, \xi_2, \dots, \xi_n$, hol

$$x_i = \left(\frac{\xi_i}{a_i} \right)^2.$$

A LIOUVILLE-féle integrál lesz:

$$\begin{aligned} W_n &= \int \dots \int f \left\{ \left(\frac{\xi_1}{a_1} \right)^2 + \left(\frac{\xi_2}{a_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\xi_n}{a_n} \right)^2 \right\} \times \\ &\quad \times \xi_1^{2k_1-1} \xi_2^{2k_2-1} \dots \xi_n^{2k_n-1} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n \cdot \frac{2^n}{\prod a_i^{2k_i}} \quad (15) \\ &= \frac{\Gamma(k_1) \Gamma(k_2) \dots \Gamma(k_n)}{\Gamma(k_1 + k_2 + \dots + k_n)} \int_0^h f(y) y^{k_1 + k_2 + \dots + k_n} dy. \end{aligned}$$

Ha

$$k_1 = k_2 = \dots = k_n = \frac{1}{2},$$

akkor adódik:

$$\begin{aligned} \int \dots \int f \left\{ \left(\frac{\xi_1}{a_1} \right)^2 + \left(\frac{\xi_2}{a_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\xi_n}{a_n} \right)^2 \right\} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n &= \\ &= \frac{a_1 a_2 \dots a_n}{2^n} \frac{\left\{ \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right\}^n}{\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)} \int_0^h f(y) y^{\frac{n}{2}-1} dy, \quad (16) \end{aligned}$$

hol az integráció tartományára fennáll:

$$\left(\frac{\xi_1}{a_1} \right)^2 + \left(\frac{\xi_2}{a_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\xi_n}{a_n} \right)^2 < h, \quad \xi_i > 0. \quad (17)$$

Ha ξ -k számára negatív értékeket is megengedünk, 2^n faktoral kell szorozni a jobboldalt.

A DIRICHLET-féle integrál segítségével könnyen kiszámíthatjuk egy ellipszoid köbtartalmát az n dimenziós térben.

(16)-ba $f = 1$, $h = 1$ -et téve, integrálunk a

$$\left(\frac{\xi_1}{a_1} \right)^2 + \left(\frac{\xi_2}{a_2} \right)^2 + \dots + \left(\frac{\xi_n}{a_n} \right)^2 < 1 \quad (18)$$

tartományra pozitív és negatív ξ -kre:

$$V = \int \dots \int d\xi_1 \dots d\xi_n = a_1 a_2 \dots a_n \frac{\left(\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) \right)^n}{\Gamma\left(\frac{n}{2} + 1\right)}. \quad (19)$$

Az a_1, a_2, \dots, a_n , a főtengelyekhez tartozó félátmérők.

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \pi^{1/2}, \quad (20)$$

ugyanis a gamma függvényt definiáló (1) egyenlet szerint:

$$\Gamma(a) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{a-1} dx,$$

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \int_0^{\infty} e^{-x} x^{-1/2} dx.$$

$$x^{1/2} = y$$

helyettesítéssel:

$$\Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = 2 \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy = 2 \cdot \frac{1}{2} \sqrt{\pi} = \sqrt{\pi}$$

Ezért az ellipszoid térfogata lesz:

$$V = a_1 a_2 \dots a_n \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right)}, \quad (21)$$

a gömb térfogata:

$$V = a^n \frac{\pi^{\frac{n}{2}}}{\Gamma\left(1 + \frac{n}{2}\right)}. \quad (22)$$

III. A QUANTUMELMÉLET ALAPVONALAI.

1. §. Bevezetés.

Az anyag korpuszkuláris elmélete, amint az a XIX. században kialakult és amint azt e könyv első két részében ismertettük, a klasszikus mechanika és elektrodinamika alaptörvényeire támaszkodik. Ezen az alapon az elmélet a jelenségek rendkívül nagy számát, még pedig nemcsak a gázok, szilárd testek, elektromos vezetés stb. speciális jelenségeit értelmezhetette, hanem a thermodynamikának minden speciális anyagi sajátságoktól független általános érvényű második főtételét is egészen új világításba helyezte. Bár az elmélet számos megoldatlan kérdést tartalmaz, amelyekre alkalmunk volt eddig is többször utalni, egész a XIX. század végéig nem merült fel olyan probléma, mely az elmélet alapfeltevései módosításának szükségességére utalt volna. Sőt az elmélet, kiegészítve a MAXWELL-féle elektrodinamikával, nagy eredményeket ért el a fémekben és ritkított gázokban az elektromosság vezetésével kapcsolatos jelenségek, valamint az optikában a fény törése, visszaverődése, a diszperzió stb. értelmezésénél. Ha az elmélet e része, az úgynevezett elektronelmélet, a fémekben való elektromos vezetés és az optikai jelenségek finomabb és quantitativ részleteinél nem is elégitette ki mindig a hozzáfűzött várackozásokat, fel lehetett tenni, hogy a nehézségek a viszonyok bonyolultságából, a részek közt ható erők törvényeinek nem elegendő ismeretéből erednek. Egészen másrendű nehézség előtt állott az elmélet akkor, midőn az úgynevezett «fekete» sugárzással, azaz ama sugárzás törvényeivel kezdtek foglalkozni, mely egy zárt üregben thermodynamikai egyensúly esetében van jelen. KIRCHHOFF törvénye szerint egy ilyen sugárzásnál az energia eloszlása a különböző frequentiákra a temperaturának univerzális függvénye, mely nem függ az üreg falát képező anyag speciális tulajdonságaitól. Ezért szükségképpen az anyagi rendszer egészen általános sajátságai azok, melyek az energiaeoszlás törvényeit meghatározzák. Azonban az összes próbálkozások, melyek a «fekete» sugárzás törvényeit a klasszikus mechanika és elektro-

dynamika alapján igyekeztek megállapítani, a következő kifejezésre vezettek a ν frekvenciájú sugárzás energiasűrűségére:¹

$$u_\nu = \frac{8\pi}{c^3} \nu^2 kT, \quad (1)$$

hol c a fény sebessége az üres térben. Ez az úgynevezett RAYLEIGH—JEANS-féle törvény kis frekvenciák, tehát nagy hullámhosszak esetében kétségtelenül helyes, de helytelen nagy frekvenciák esetében. Ugyanis az energiasűrűség szerinte monoton növekednék a frekvenciával, aminek az volna a következménye, hogy az összenergia $\int_0^\infty u_\nu d\nu$ nem lehetne véges. Ezek a nehézségek indították PLANCK-ot a quantumelmélet felállítására. PLANCK azzal a merész feltevessel, hogy az elemi sugárzó rendszerek, rezonátorok, az energiát mindig egy a frekvenciától függő elemi quantum, $h\nu$, egészszámú többszörösei szerint adják le és veszik fel, a sugárzás sűrűségére a következő kifejezést találta, melyet a leg gondosabb mérések is igazoltak:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (2)$$

Itt h egy univerzális állandó, melynek értéke:

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec}, \quad (3)$$

k az entrópia állandója.

PLANCK feltevése egészen új korszakot nyitott a korpuszkuláris elméletben. A quantumelmélet a fekete sugárzás elméletén kívül, főképp miután N. BOHR a spektrumok értelmezésének útját megnyitotta, az atomok minden intímabb sajátságai magyarázatának alapját képezi. Bár a quantumelmélet rendkívüli termékenysége annak alapvető jelentősége felől nem hagy kétségben, az elmélet alapfeltevéseit a klasszikus elmélet alapjaira visszavezetni nem sikerült, sőt minden arra mutat, hogy itt a törvényszerűségeknek egészen új faja lépett a tudomány látókörébe, melyek természetének felismerése még a jövő feladata és melyek mostani megfogalmazásai még provizóriusaknak tekintendők.

E részben a quantumelméletet nem fogjuk a történeti fejlődésnek megfelelően a fekete sugárzás jelenségéből kiindulva bevezetni. Ugyanis az elektronok és atomok ütközésére és az

¹ energiasűrűség = a térfogategység energiája.

akkor fellépő sugárzásokra vonatkozó alapvető tapasztalatok a quantumelméletnek sokkal közvetlenebb bevezetését teszik lehetővé. A fekete sugárzás energiaeioszlását egy későbbi fejezetben fogjuk tárgyalni, hol az mint a más úton nyert alapfeltevések eredménye fog adódni. Aki a quantumelmélet történeti fejlődéséről és kialakulásáról a sugárzás elméletéből óhajt bővebb tájékozódást szerezni, nem fogja nélkülözhetni PLANCK alapvető és utolérhetetlen «Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung» c. művét.

2. §. A korpuszculák ütközésének problémája. Az α - és β -részek szóródása.

A kinetikus gázelméletben használatos az a feltevés, hogy a molekulák ütközésük alkalmával úgy viselkednek, mint rugalmas gömbök. Ez csak első és nemszigorú megközelítésnek tekintendő, amely azonban mint ilyen, kétségtelenül jogosult, még azokban az esetekben is, ha a molekulák nem bírnak gömbi szimmetriával. Ez esetben az egyes ütközések lefolyása el fog térni a gömbök ütközésének módjától, de sok ütközés átlagos hatása gömbök ütközése átlagos hatásával fog megegyezni. Épígy a molekulák sebessége ütközés előtt és ütközés után mindazokban az esetekben, mikor az ütközés folyamán a molekulák belső energiája nem változik és a translatorius kinetikus energia nem alakul át egy másfajta energiává, mint például sugárzássá, vagy a molekulák forgási energiájává, ugyanoly összefüggést fog mutatni, mint rugalmas gömbök ütközésénél, melyek törvényei levezetésénél szintén csupán az energia és impulzus megmaradásának törvényét használtuk fel. Ha a molekulák közt tetszésszerű konzervatív távolbaható erők működnek, melyek a távolsággal oly erősen csökkennek, hogy egy bizonyos távolságon túl hatásuktól eltekinthetünk, minden egyes ütközés eredménye két gömb ütközésének fog megfelelni,¹ amikor persze ez ideális gömbök sugarai a sebességnek függvényei lesznek.

Az ütközés finomabb részleteiről csakis úgy adhatnánk számot, ha a molekulák közt ható erőket ismernénk. Másrészt, ha sikerül az ütközéseket részletesen tanulmányozni, abból a molekulák közt ható erőkre vonhatunk következtetéseket. Mivel újabban az atomokat és molekulákat elemi pozitív és negatív töltések rendszerének tekintjük, egyszerű törvényszerűségek vár-

¹ MAXWELL. Lásd L. BOLTZMANN. Vorlesungen über Gastheorie. I. p. 153-től.

hatók, ha egy ily elemi rész: egy pozitív vagy negatív töltés ütközését vizsgáljuk más atomokkal és molekulákkal.

Az ütközések közvetlen kísérleti tanulmányozása rendkívül előhaladást tett az utóbbi években és már eddig is igen mélyreható betekintést engedett az atomok szerkezetére és az ott fellépő erőkre vonatkozólag. A módszerek további kifinomításától elvárható, hogy a korpuszkuláris szerkezet tanulmányozásának egyik legközvetlenebb és legeredményesebb segédeszközévé fognak kifejlődni.

A módszerek lényege az, hogy elektromosan töltött részek, mint kathód-, α - és β -sugarak irány- és sebességváltozását figyelik meg, ha ezek valamely anyag atomjaiba ütköznek. Rendkívül fontos eredményhez vezettek a nagy sebességgel mozgó, rádióaktív anyagokból kiinduló α - és β -részcsekkre vonatkozó vizsgálatok. Az α -részek aránylag nagytömegű, két pozitív elemi töltéssel bíró héliumionok, melyek nagy, egészen 20,000 km sec-ig terjedő sebességgel hagyják el a rádióaktív anyagok atomjait. A β -sugarak negatív elektronok, melyek tömege jóval kisebb, az előbbieknél körülbelül $\frac{1}{7400}$ -ad része és sebességük a fény sebességének 96%-át is elérheti. Az α - és β -részek sebessége attól függ, hogy milyen rádióaktív anyagokból indulnak ki.

Ha egy kisméretű rádióaktív anyagból alkalmas diafragmák segítségével egy vékony sugárnyalábot különítünk el és ezt cink-sulfid ernyőre ejtjük, az ott fényhatást, fluorescentiát idéz elő. Mikroszkóppal meggyőződhetünk arról, hogy a fénylés egyes elkülönített felvillanásokból áll, annak megfelelően, hogy az egyes α - és β -részek az ernyőbe ütköznek. Az ütköző részek alkalmas eljárásokkal meg is számlálhatók. Ha a sugarak útjába valamely anyag elég vékony rétegét helyezzük el, ezen a sugarak áthatolnak, de irányváltozást, szóródást fognak szenvedni.

E szóródás tanulmányozására vonatkoznak RUTHERFORD,¹ GEIGER és MARSDEN² és újabban CHADWICK³ alapvető vizsgálatai. Sikerült megállapítaniok a sugár eredeti irányától eltérített részek számának függését az eltérítés szögétől. Nevezetes és következményeiben igen fontos megállapítás az, hogy a részek egy kis százaléka majdnem 180° -nyi eltérítést szenved. Azonkívül α -részeknél, amelyek viselkedését igen részletes tanulmány tárgyává tették, azt találták, hogy az eltérített részek száma a réteg vastagságával arányos.

E tapasztalatok magyarázatára RUTHERFORD felvette, hogy az atomok igen kis méretű pozitív magból és azt körülvevő

¹ RUTHERFORD. Phil. Mag. 21. p. 669. (1911).

² GEIGER és MARSDEN. Phil. Mag. 25. p. 604. 1913.

³ CHADWICK. Phil. Mag. 40. p. 734. 1920.

negatív elektronokból állanak. Mivel ez a kis naprendszer, melyben a mag tömege túlnyomó, neutrális, annyi a negatív elektronok száma, mint ahány pozitív elemi töltéssel bír a mag. Az α -rész, melynek tömege egy elektron tömegének körülbelül 7400-szorosa, az egyes elektronok közelében jelentékeny eltérést nem fog szenvedni, hanem csak a mag közelében. Hogy az észlelt nagy eltérésekről számot tudjon adni, fel kellett RUTHERFORD-nek vennie, hogy a mag méretei igen kicsinyek. Ugyanis a COULOMB-féle erőtvény szerint az erő a távolság négyzetével fordítva arányos és a mag közelében igen jelentékeny. Míg a negatív elektron méreteire csak meglehetősen bizonytalan becsléseink vannak, melyek szerint annak átmérője 10^{-13} cm.-nél nem lehet kisebb,¹ addig a pozitív mag számára ennél körülbelül 1000-szer kisebb érték, azaz 10^{-16} cm. adódik ki.

Az eltérés meghatározására tekintsük a mag tömegét oly nagyinak az α -rész tömegéhez képest, hogy ennek mozgásától eltekinthetünk. Ez a feltevés főképp nehezebb atomoknál kétségekívül jogosult, de a számítás e feltevés nélkül is elvégezhető.²

Az α -rész pályájának síkjában, mely a pozitív magon áthalad, polárkoordinátákat vezetünk be. A pozitív magtól az α -részig vont radiusvektor legyen r , ennek a sík egy a magon átmenő fix egyenesével bezárt szöge φ .

A gyorsulás radiusmenti komponense lesz:

$$\ddot{r} - r\dot{\varphi}^2 = \frac{2eNe}{r^2}, \quad (1)$$

ha $2e$ az α -rész, Ne a mag töltése. A hatás taszítás, aminek a jobboldal pozitív előjele felel meg.

A gyorsulásnak a radiusvektorra merőleges komponense eltűnik:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dt}(r^2\dot{\varphi}) = 0, \quad (2)$$

azaz:

$$r^2 \frac{d\varphi}{dt} = h, \quad (3)$$

hol h állandó, a területi sebesség kétszerese.

¹ A relativitás elmélete szerint a tömeg egyenlő az energia és a fénysebesség négyzetének hányadosával $m = \frac{E}{c^2}$. Ha csak az elektron elektromos terének energiájára vagyunk tekintettel, kapjuk a fenti határt. Ha az elektron kisebb volna, akkor az elektromos tér energiájából nagyobb tömeg adódna, mint amit észlelünk. A pozitív atommag nagyobb tömege a kisebb mérettel jó összhangzásban van.

² C. G. DARWIN. Phil. Mag. 27. p. 506. 1914.
E. RUTHERFORD. Phil. Mag. 27. p. 494. 1914.

Ha (1) egyenletbe r helyébe $u = \frac{1}{r}$ új változót vezetjük be és a (3) egyenlet segítségével az időszerinti deriváltakat φ szerinti deriváltakkal fejezzük ki, lévén:

$$\frac{d}{dt} = \frac{d}{d\varphi} \cdot \frac{d\varphi}{dt} = \frac{h}{r^2} \frac{d}{d\varphi}, \quad (4)$$

kapjuk a centrális mozgás ismert differenciálegyenletét:

$$\frac{d^2 u}{d\varphi^2} + u = -\frac{2Ne^2}{h^2}. \quad (5)$$

E lineáris inhomogén egyenlet megoldása:

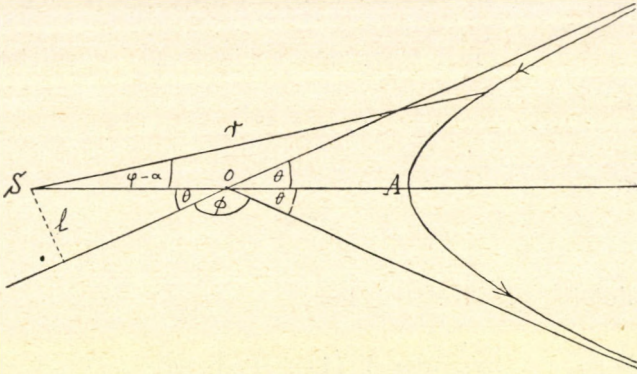
$$u = -\frac{2Ne^2}{h^2} + a \cos(\varphi - \alpha) = \frac{1}{p} (-1 + \varepsilon \cos(\varphi - \alpha)), \quad (6)$$

hol:

$$p = \frac{h^2}{2Ne^2}, \quad (7)$$

$$\varepsilon = \frac{a}{p} \quad (8)$$

és a , α integrációs állandók.



40. ábra.

Ismét bevezetve a radiusvektort, (6) helyett a kúpszeletek ismert egyenletét kapjuk polárkoordinátákban:

$$r = \frac{1}{u} = \frac{p}{-1 + \varepsilon \cos(\varphi - \alpha)}, \quad (9)$$

hol p a kúpszelet paramétere, ε a numerikus excentricitás, $\varphi - \alpha$ pedig radiusvektornak a nagy tengellyel bezárt szöge. A pálya hyperbola, melynek külső fókuszában van a pozitív mag.

Ha a hyperbola assymptotáinak a nagy tengellyel bezárt szöge θ , akkor az α -rész eltérítése:

$$\phi = \pi - 2\theta. \quad (10)$$

Ha az α -rész sebessége az atómtól végtelen távolban V , a hyperbola csúcán v , akkor a felületek elve szerint, tekintetbe véve, hogy V iránya megegyezik az assymptota irányával és l merőleges az assymptotára, fennáll:

$$l \cdot V = v \cdot SA. \quad (11)$$

Az energia tétele szerint a kinetikus és potenciális energia összege állandó:

$$\frac{1}{2} m V^2 = \frac{1}{2} m v^2 + \frac{2Ne^2}{SA}, \quad (12)$$

innen:

$$v^2 = V^2 \left(1 - \frac{1}{SA} \cdot \frac{4Ne^2}{m V^2} \right). \quad (13)$$

Vezessük be azt a minimális b távolságot, amennyire egy, a végtelen távolban V sebességgel centrálisan S felé haladó α -részecske azt megközelítheti.

Az energia elvéből b számára a következő egyenletet kaphatjuk meg:

$$\frac{1}{2} m V^2 = \frac{2Ne^2}{b}, \quad (14)$$

honnan:

$$b = \frac{4Ne^2}{m V^2}. \quad (15)$$

(15) tekintetbe vételével (13) lesz:

$$v^2 = V^2 \left(1 - \frac{b}{SA} \right). \quad (16)$$

Az ábra szerint:

$$SA = SO + OA = SO \left(1 + \frac{OA}{SO} \right), \quad (17)$$

és

$$SO = \frac{l}{\sin \theta}. \quad (18)$$

Mivel SO a lineáris excentricitás, OA a fél nagyatérő, az $\frac{SO}{SA}$ a numerikus excentricitás ε .

A kúpszeletek tanából ismeretes, hogy a numerikus excentricitás:

$$\varepsilon = \frac{1}{\cos \theta}. \quad (19)$$

Ezek tekintetbevételével kapjuk SA számára:

$$SA = l \frac{1 + \cos \theta}{\sin \theta} = l \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}. \quad (20)$$

Ha (11) egyenletet négyzetre emeljük

$$l^2 V^2 = v^2 SA^2; \quad (21)$$

és v^2 -et (16)-ból behelyettesítjük, lesz:

$$l^2 = SA \cdot (SA - b), \quad (22)$$

betéve SA értékét (20)-ból:

$$l^2 = l \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} \left(l \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2} - b \right), \quad (23)$$

honnan:

$$b = 2l \operatorname{ctg} \theta, \quad (24)$$

azaz:

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{2l}{b}. \quad (25)$$

Ha bevezetjük az eltérítés szögét, Φ -t, (10) szerint lesz:

$$\operatorname{ctg} \frac{\Phi}{2} = \frac{2l}{b}. \quad (26)$$

A (26) kifejezés minden l és b értékhez megadja az eltérítés szögét. b -t a rész sebessége a végtelen távolban határozza meg (15) egyenlet szerint, ez a magtól való legkisebb távolság, amelybe a rész eljuthat, l pedig az a legkisebb távol, melybe a rész eljutna, ha erő nem működne.

Ha rendre

$$\frac{l}{b} = 10 \quad 5 \quad 1 \quad 0,5 \quad 0,25 \quad 0,125,$$

akkor a hozzá tartozó eltérítés:

$$\Phi = 5,7^\circ \quad 10,9^\circ \quad 53^\circ \quad 90^\circ \quad 127^\circ \quad 152^\circ.$$

Az egyes atommagon való eltérítés ismeretével áttekintést nyerhetünk a szóródás lefolyásáról is.

A valószínűsége annak, hogy egy α -rész egy atomtól l és $l+dl$ távol között halad el, e két sugár által határolt körgyűrű területének és a többi rendelkezésre álló területnek hányadosával egyenlő. Ha egy négyzetcentiméter felületű δ cm. vastagságú lemezt veszünk tekintetbe, amelyben 1 cm^3 -ben van n atom, akkor az atomokat körülvevő körgyűrűk területének és a szabad területnek hányadosa:

$$\frac{2\pi l \cdot dl \cdot \delta \cdot n}{1 - 2\pi l \cdot dl \cdot \delta \cdot n} = 2\pi l \cdot dl \cdot \delta \cdot n. \quad (27)$$

A nevezőben a második tag az egység mellett elhagyható.

Mivel (26) szerint:

$$l = \frac{b}{2} \operatorname{ctg} \frac{\Phi}{2}, \quad (28)$$

$$dl = \frac{b}{4} \operatorname{cosec}^2 \frac{\Phi}{2} d\Phi. \quad (29)$$

Ennek a (27)-be való behelyettesítésével megkapjuk annak a valószínűségét, hogy egy rész Φ és $\Phi+d\Phi$ szögek közötti eltérítést szenved:

$$\frac{\pi}{4} n \delta b^2 \operatorname{ctg} \frac{\Phi}{2} \operatorname{cosec}^2 \frac{\Phi}{2} d\Phi. \quad (30)$$

Ha ν a beeső α -részek száma, akkor a Φ és $\Phi+d\Phi$ közt eltérített részek száma lesz, ha b értékét (15)-ből (30)-ba behelyettesítjük:

$$4\pi\nu \cdot n \delta \cdot \frac{N^2 e^4}{m^2 V^4} \operatorname{ctg} \frac{\Phi}{2} \operatorname{cosec}^2 \frac{\Phi}{2} d\Phi. \quad (31)$$

Az eltérített részek száma arányos az atomok számával, $n \cdot \delta$ -val, a mag töltései számának négyzetével, N^2 -el, és fordítva arányos a sebesség negyedik hatványával.

GEIGER és MARSDEN, valamint CHADWICK mérései igazolták is ezt a formulát. CHADWICK meg is határozta ebből az egyenletből több elemnél a mag töltéseinek számát néhány százalék pontossággal.

Az atommag töltéseinek számát meghatározhatjuk ettől független módon is, úgy, hogy a körülvevő elektronok számát határozzuk meg, melyek száma a mag töltéseinek számával megegyezik. Erre módszert nyújt a RÖNTGEN-sugarak szóródásának vizsgálata.¹

¹ A. SOMMERFELD. Atombau und Spektrallinien p. 27—39 és p. 754—758.

Eddig azt az esetet vettük csak tekintetbe, hogy egy α -rész csupán egyetlen atomtól szenved eltérítést. Nagyobb lemezvastagságnál ez kivételes eset lesz és főképp β -sugaraknál túlnyomó a többszörös eltérítés. Ebben az esetben az egyes atomoknál fellépő eltérítések irány és nagyság szerint teendők össze. A középérték ez esetben nem a molekulák számával, hanem \sqrt{n} -nel arányos, amint az részletesebb tárgyalással kimutatható.¹

A fenti módszerekkel: az α -részek és a RÖNTGEN-sugarak szóródásából a mag töltéseinek száma meghatározható. A töltések száma hydrogenről, hol az 1, uránig, hol az 92, általában az atomsúllyal monoton növekszik, bár egyes esetekben² van ettől eltérés. A kémiai jellegre és így a periodikus rendszerben való helyzetére egy elemnek a mag töltéseinek száma, az atom sorszáma, irányadó és nem az atomsúly.

Az α -részekkel való ütközések újabban a mag szerkezetére is jelentős felvilágosítással szolgáltak. RUTHERFORD-nak³ sikerült kimutatnia, hogy az ütközéseknél nagysebességű részek lépnek fel, melyekről a részletesebb vizsgálat folytán meggyőződött, hogy azok hydrogenmagok. E részek fellépése erősen támogatja azt a feltevést, hogy a mag is összetett, még pedig hydrogenmagokból és negatív elektronokból van felépítve. Ezt a feltevést különben ASTON vizsgálatai, melyek szerint a tiszta, azaz oly elemek atomsúlya, melyek nem izotop elemek keverékei, egész szám, szintén közelfekvővé tették. Nevezetes jelenséget észleltek néhány elemnél: így például az aluminiumnál. Ugyanis a kilökött hydrogenmag kinetikus energiája nagyobb volt, mint az α -rész energiája, tehát az α -rész lökése ebben az esetben csak mint kiváltó ok szerepelt, míg az energia egy része a magból eredt. Ezek a vizsgálatok a mag szerkezetének felderítését eredményesen kezdték meg és elvárható, hogy nem nagyon hosszú idő múltán az atommagok szerkezetébe mélyebb betekintést nyerhetünk.

3. §. Sugárzás keltése elektronok ütközésével.

Azok a tapasztalatok, melyek legközvetlenebbül vezetnek el a quantumelmélethez, a kathódsugarak által keltett elektromágneses

¹ G. WENTZEL. Ann. d. Phys. 69. p. 335. 1922.

W. BOTHE. Zeitschr. f. Phys. 4. p. 1300. 1921.

² A kobalt magja töltéseinek száma 27, nikkelé 28, ellenben a kobalt atomsúlya nagyobb. Az izotop elemek atomsúlya 12 egységgel is különbözhet ugyanakkora magtöltés mellett. Lásd a periodikus rendszerre vonatkozó §-t a második részben.

³ E. RUTHERFORD. Phil. Mag. 37. p. 537, 562, 571, 581 (1919).

E. RUTHERFORD és CHADWICK. Phil. Mag. 42, p. 89 (1921) 44, p. 417 (1922).

sugárzásra és a megfordított jelenségre, a sugárzás által kiváltott elektronokra vonatkoznak.

Ha kathódsugarak valamely szilárd testbe ütköznek, akkor az ütközés helyéből elektromágneses hullámok, RÖNTGEN-sugarak indulnak ki. Ezek általában mindenféle rezgésszámú hullámokat tartalmaznak, azaz egy folytonos spektrumot képeznek, amely azonban a nagy rezgésszámok felé egy maximális rezgésszámmal hirtelen megszűnik. Ez a maximális rezgésszám független a szilárd test anyagától és állapotától, valamint a kathódsugár elektronjainak számától és csupán az elektronok sebességétől függ. Ha ν_{\max} a maximális frequentia, v az elektron sebessége, m a tömege, akkor a következő egyenlet határozza meg a határfrequentiát:

$$h \cdot \nu_{\max} = \frac{1}{2} m v^2, \quad (1)$$

hol h a PLANCK-féle univerzális állandó:

$$h = 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.} \quad (2)$$

A h dimenziója megegyezik a mechanikai «hatás», azaz az energia és az idő szorzatának dimenziójával, azért elemi hatás-mennyiségnek, «Wirkungsquantum»-nak nevezik.

Az atomok képesek bizonyos meghatározott rezgésszámú, karakterisztikus RÖNTGEN-sugarakat kibocsátani, melyek rezgésszáma az illető elemre jellemző. Ilyen karakterisztikus sugárzást csak oly elektron képes kiváltani, melynek energiája nagyobb, mint a karakterisztikus sugárzás frequentiájának h -szorosa. Ez esetben az előbb említett folytonos RÖNTGEN-spektrumon kívül nagy intenzitással a karakterisztikus sugárzás is fellép.

Hasonló törvényszerűség, mint a RÖNTGEN-sugárzás keltésére, áll fenn egy monochromatikus, azaz határozott frequentiával bíró fény vagy RÖNTGEN-sugár által kiváltott elektronok sebessége és a frequentia között. E sebesség független a sugárzás intenzitásától és csak a frequentiától függ, egy (1)-hez teljesen hasonló törvény szerint:

$$h\nu = \frac{1}{2} m v^2 - P, \quad (3)$$

hol P az elektronok kilépésére szükséges munka, ami az illető anyagra jellemző és a frequentiától független.

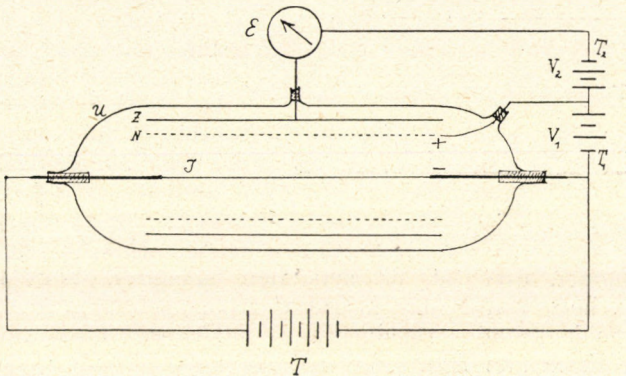
A jelenségek sokkal finomabb részleteibe engednek betekintést J. FRANCK és G. HERTZ¹ kísérletei, kik lassú kathódsugarak gázatomokkal való ütközését vizsgálták. Így nemes gázoknál,

¹ Összefoglaló ismertetését ezeknek a vizsgálatoknak lásd: J. FRANCK u. P. JORDAN, *Anregung von Quantensprüngen durch Stöße*. Berlin. SPRINGER. 1926 és *Handbuch der Physik*. Bd. XXIII. Quanten.

mint hélium, argon, kryptonnál, valamint fémgőzőknél azt találták, hogy ha az elektron sebessége kisebb, mint egy bizonyos, az illető gázra jellemző, kritikus sebesség, az ütközés rugalmasan, energiavesztés nélkül megy végbe. Ha a sebesség éppen a kritikus sebesség, akkor az elektron általában egész energiáját elveszítheti.¹ Ha az energiája nagyobb, akkor is csak ugyanannyi energiát veszít, mint a kritikus sebességnél, a többi energiája kinetikus energia alakjában marad meg.

Tekintettel e kísérletek alapvető fontosságára, vegyük részletesebben szemügyre a kísérleti berendezést, melynek hossz-metszetét mutatja a 41. ábra.

A J platinafonál, melyet elektromos áram segítségével izzásba lehet hozni, az elektronok forrásául szolgál. Ezt egy hen-



41. ábra.

geres platinaháló N , majd Z platinalemmez veszi körül, mely E elektrométerrel van összekötve. Az egész U üvegsőbe van beforrasztva, melyben csak a vizsgálandó gáz van jelen kis nyomás alatt.

A platinafonál J és a drótháló N közt V_1 potenciálkülönbséget létesítettek, ami az elektronnak egy v sebességet kölcsönöz, hol:

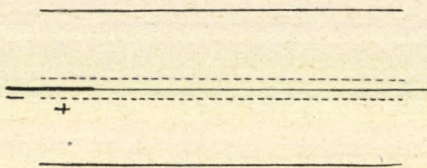
$$\frac{1}{2}mv^2 = eV_1. \quad (4)$$

Az elektron ütközben, míg a dróthálót eléri, számtalanszor ütközik molekulákba és így egy zezzugos pályát ír le, mely a fonál és drótháló távolának sokszorososa. Ha az ütközések rugalmasak, a nyert sebesség az úttól függetlenül az lesz, amit a

¹ Az ütközéseknek csak kb. 1%-a vezet oly lökéshez, melyben az elektron tényleg elveszíti energiáját.

potenciálkülönbség a (4) egyenlet szerint megszab. A platinaháló és a platinalemez közt ellenkező irányú potenciálkülönbséget létesítettek, V_2 -t. Ha ez nagyobb, mint V_1 , akkor az elektronok nem jutnak el a platinalemezre és az elektrométer nem fog kitérést mutatni, ha kisebb, akkor a platinalemez feltöltődik, amit az elektrométer jelezni fog.

Ha V_1 -et növeljük és V_2 állandó, a Z lemez feltöltődik. Ha azonban a V_1 potenciál egy bizonyos értékénél az elektronok a fonál és háló közt oly sebességet vesznek fel, hogy az ütközésnél energiájukat elveszítik, az áram (feltöltődés az időegységben) esni fog, mert az elektronok, melyek az ütközésnél energiájukat elveszítették, útjuk hátralevő részében nem tudtak annyi sebességet szerezni, hogy V_2 potenciállal szemben Z lemezre



42. ábra.

eljussanak. Tovább növelve V_1 -et, ismét növekszik az áram, míg az elektronok másodszor is rugalmatlan ütközést szenvednek és így tovább. E módszer segítségével nagy pontossággal megállapítható az a kritikus sebesség, melynél az elektronok először szenvednek

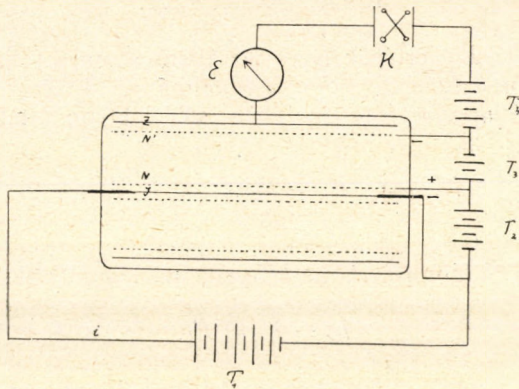
rugalmatlan ütközést, de arra nem alkalmas, hogy megállapítsuk, hogy van-e más karakterisztikus sebesség, melynél az elektronok szintén rugalmatlanul ütköznek. Ezek megállapítására FRANCK és HERTZ úgy módosították berendezésüket, hogy a platinafonál és drótháló közti távolság, melyen belül az elektron sebességét nyeri, kicsinynek vették a szabad úthosszhoz képest, ami ritkított gázokban több mm.-, illetőleg cm.-nyi távolság. Ekkor az elektron ezt az utat ütközés nélkül egyenesvonalú pályán futja be és azután lép be egy ellenkező irányú elektromos térbe. Ezzel a módszerrel megállapítható, ha a platinaháló és platinalemez közt ionizáció áll be. Ugyanis, ha a V_2 potenciálkülönbséget oly nagynak választjuk, hogy az elektronok a lemezre nem juthatnak el, a lemez töltést csakis akkor fog kapni, ha ionizáció áll be. Ekkor az elektromos tér a pozitív ionokat a Z lemezre fogja hajtani és az pozitív töltést fog kapni.

FRANCK és HERTZ e módszerekkel megállapították, hogy higanygőzben az első rugalmatlan ütközés bekövetkezik, ha $V_1 = 4,9$ Volt, aminek tekintettel arra, hogy egy Voltnak körülbelül 570 km/sec sebesség felel meg, az elektronoknak kb. 1250 km/sec sebessége felel meg. A második rugalmatlan ütközés 6,7 Voltnál volt, ionizáció azonban csupán 10,2 Voltnál áll be.

Egyszersmind azonban azt is tapasztalták, hogy 4,9 Volt-nál a higanyspektrum $2536,7 \text{ \AA} \cdot E^1$. hullámhosszúságú vonala lép fel teljes megegyezésben a $h\nu = \frac{1}{2}mv^2$ összefüggéssel.

Általában rugalmatlan ütközések fénykibocsátással járnak együtt, a frekvenciát az (1) egyenlet alkalmas interpretációjával kaphatjuk meg, amint azt alább látni fogjuk.

A fény kibocsátása abban az esetben, ha direkt elektronok nem érhetik el a Z lemezt és ionizáció sem áll be, a lemez pozitív feltöltődését idézheti elő közvetett módon azáltal, hogy a lemezből photoelektromos elektronokat vált ki, melyek negatív töltést visznek el a lemezről és melyeket a V_2 potenciál tere elhajt a lemezről. A Z_1 lemez pozitív töltést kaphat tehát az-



43. ábra.

által, hogy az elektronok a gázt ionizálják és hogy a fény negatív elektronokat vált ki. A kétféle hatás megkülönböztetésére DAVIS és GOUCHER² úgy jártak el, hogy a Z lemez elé még egy N' dróthálót alkalmaztak és Z meg N' közt gyenge elektromos teret állítottak elő. Ha az elektromos tér N' és Z közt éppen elég erős arra, hogy a lassú fotoelektromos elektronokat Z -re visszahajtsa és az N' dróthálón kiváltott elektronokat is Z -re hajtsa, akkor Z negatív töltést fog kapni. Ha a tér irányát megfordítjuk (K komutator segítségével), akkor az a negatív elektronokat elhajtja Z -ről és az pozitív töltést fog kapni. Ionizáció esetében azonban, mikor a gázban N és N' közt pozitív ionok lépnek fel, ezeket

¹ $1 \text{ \AA} \cdot E = \text{\AA} \text{NGSTRÖM-egység} = 10^{-8} \text{ cm.}$ a spektroszkopiában használt hosszegység.

² DAVIS és GOUCHER. Phys. Rev. 10. p. 101. 1917, 13. p. 1. 1919.

a tér, mely N és N' , illetőleg N és Z közt fennáll, minden esetben Z -re hajtja, mely így pozitív töltést kap.

A fotoelektromos elektronok fellépte igen érzékenyen jelzi a fénykibocsátást. Segélyükkel oly esetekben is fénykibocsátásra következtethetünk, mikor a fény frekvenciája a spektrum oly részébe esik, hol másképp nem mutatható ki, például a szélső ultraviola és RÖNTGEN-sugarak közti részében a spektrumnak.

A fent vázolt módszerek segélyével FRANCK és HERTZ és utánuk mások megállapították, hogy nemes gázoknál és fémgőzöknél az elektronok ütközése rugalmas, ha sebességük egy bizonyos kritikus értéket nem ér el. Rugalmatlan ütközésnél pedig a kinetikus energia értékei egy diszkrét sorát:

$$E_1, E_2, E_3, \dots, E_i, \dots \quad (5)$$

veszitheti el. Ez értékek sora az illető atomra jellemző. Feltehetjük BOHR szerint, hogy a rugalmatlan lökések folytán az atom oly állapotba jön, melyben az elektron által elveszített energiát felveszi, úgy, hogy energiája lesz:

$$E_0 + E_1, E_0 + E_2, \dots, E_0 + E_i, \dots \quad (6)$$

A rugalmatlan ütközéseknél fellépő fény frekvenciáját az energiafokok különbségei határozzák meg a következő formula szerint:

$$h\nu = E_k - E_i. \quad (7)$$

Közelfekvő ez egyenletnek az az értelmezése, hogy egy atom akkor sugároz, ha a (6) sorozat által megadott diszkrét állapotok egyikéből egy másikba megy át, leadva az energiakülönbséget. A sugárzás frekvenciáját a (7) egyenlet, a «BOHR-féle frekvenciafeltétel» határozza meg.

Az atom diszkrét energiával bíró állapotainak sora és a BOHR-féle frekvenciafeltétel alkotják azokat a tapasztalati alap tényeket, melyek a quantumelmélet legközvetlenebb alapjait képezik.

Az atom diszkrét állapotairól képet alkothatunk magunknak, ha RUTHERFORD kísérleteinek eredményét felhasználjuk, mely szerint a pozitív mag igen kisméretű, úgy, hogy az egész atom mint egy naprendszer fogható fel, hol a kistérfogató, de nagytömegű mag körül a negatív elektronok vannak elhelyezve egy oly térben, melynek nagyságrendje az atomok számára a gázelméletben meghatározott méreteknél felel meg, azaz körülbelül 10^{-8} cm átmérőnek. Ez a rendszer, ha a COULOMB-féle erőknél kívül más erőket nem veszünk fel, stabilis csak akkor lehet, ha az elektronok a mag körül keringenek, mert különben beleesnének a

magba. A diszkrét energiaszinteket úgy értelmezhetjük, hogy egy meghatározott állapotban az elektronok meghatározott pályákon mozognak, minden energiaszintnek más pálya felel meg. Tehát nem mindenféle, hanem csak meghatározott pályák lehetségesek. Az elektron lökése folytán az atom elektronjai vagy azok egyike más nagyobb energiaszintű pályára megy át. Ha a pályáról visszatér eredeti pályájára, energiaszintjét kisugározza. Ha a lökés egy vagy több elektront eltávolít az atomból, akkor az atom hátramaradó része nem fog zérus töltéssel bírni, hanem egy ionná válik.

A Bohr-féle frekvenciafeltétel legjobb megegyezésben van a spektrumvonalak közt fennálló törvényszerűségekkel.

A spektrumokban előforduló diszkrét rezgésszámú «spektrumvonalak» bizonyos szabályos sorozatokat, úgynevezett sorozatokat és szalagokat («Band») képeznek. Ezek a sorozatok előállíthatók, mint az illető anyagra jellemző «tagok» («Term»-ek) különbségei:

$$\nu = A_i - A_k. \quad (8)$$

Ha A_i állandó és A_k helyébe a tagok sorozatát tesszük, a vonalak egy sorozatát kapjuk. Két vonal frekvenciájának összege, illetőleg különbsége, melyek ugyanazt a tagot tartalmazzák, ismét egy megadott vonal frekvenciája:

$$\nu_{ik} = A_i - A_k, \quad (9)$$

$$\nu_{ij} = A_i - A_j, \quad (10)$$

$$\nu_{jk} = \nu_{ik} - \nu_{ij} = A_j - A_k. \quad (11)$$

Ez a törvényszerűség, az úgynevezett Ritz-féle kombináció elve, közvetlenül értelmezhető a Bohr-féle felfogás szerint. A tagok ugyanis nem mások, mint az egyes, diszkrét állapotok negatív energiaszintje osztva h -val; a kombináció elve pedig nem jelent mást, minthogy az elektron vagy két lépésben teszi meg az utat két energiaszint között, aminek két vonal kibocsátása felel meg, vagy pedig közvetlenül a közbeeső energiaszintek átugrásával.

A kombináció elve bizonyos korlátozásoknak van alávetve, melyek bizonyos átmeneteket kirekesztenek, vagy csak különleges körülmények közt engednek meg.

Az elektronok lökésének módszerével úgy a héliumnál, mint higanynál találtak oly energiaszinteket, melyek közt átmenet sugárzással nem lehetséges és általában csak másnemű atomok közvetítésével, tehát nyilván kémiai reakció közbejöttével lehetséges. Így a héliumnál kétféle állapotot, az energiaszintek kétféle rendszerét, az úgynevezett para- és orthohéliumot különböztetnek meg, melyeknek két különböző vonalas spektrum felel meg, melyek

vonalai nem kombinálódnak.¹ Ezeket az állapotokat «metastabilis» állapotoknak nevezik.

A spektrumvonalak közt nevezetes szerepet játszik az, amely az atom normális állapotára következő energiaszintekből, $E_0 + E_1$ -ből a normális állapot E_0 energiájába való átmenetnek felel meg. Ez fel fog lépni oly elektronok lökésének hatására, melyek energiája E_1 , mikor más vonal nem fog fellépni. Egy más vonal, mely például a második és első energiaszintek közötti átmenetnek felel meg, tehát melynek rezgését a következő egyenlet határozza meg:

$$h\nu = E_2 - E_1, \quad (12)$$

csak akkor léphet fel, ha az elektron lökése folytán az atom az $E_0 + E_2$ energiaszintet eléri. Ekkor azonban az előbb tekintetbe vett E_1 -ből E_0 -ba való átmenetnek megfelelő vonal szintén felléphet, mert az elektron E_2 -ből közvetlenül E_0 -ba, vagy közvetve, először E_1 -be és onnan E_0 -ba juthat. A normális állapotot követő legközelebbi energiaszintekből a normális vagy «alapállapot»-ba való visszatérésnek megfelelő vonalat rezonancia-vonallaknak nevezik. Az elnevezés érthetővé válik, ha tekintetbe vesszük, hogy az atom nemcsak elektronok lökésével, hanem sugárzással is indítható fénykibocsátásra. Ha a rezonancia-vonallal világítjuk meg egy anyag gőzét, akkor az anyag el fogja azt nyelni és ismét a teljes energiát fogja ugyanolyan rezgésszámban kisugározni, (reemittálni). Épígy képes absorbeálni mindazokat a frekvenciákat, melyek az alapállapotba való átmenetnek felelnek meg, amelyeknél:

$$h\nu = E_0 + E_k - E_0 = E_k, \quad (13)$$

hol

$$k = 1, 2, 3, \dots$$

Az absorptio folytán az atom egy magasabb energiájú állapotba jut, az alapállapotba való visszatérésekor sugározza ki energiafeleslegét. Ha nem a rezonancia-vonallal világítjuk meg, akkor nemcsak azt a vonalat fogja kisugározni, mellyel megvilágítottuk, hanem mindazokat, melyek az $E_0 + E_k$ energiaszintekből alacsonyabb, megengedett energiaszintekbe való átmenetnek felelnek meg, s így azt a vonalat, amellyel megvilágítottuk, kisebb intenzitással sugározza ki, mint a megvilágító fény intenzitása.

Két magasabb energiaszint, például $E_0 + E_i$ és $E_0 + E_k$ közötti átmenetnek megfelelő vonalakat a gőz normális állapotában egyáltalában nem absorbeálja, ezekre teljesen átlátszó. Azonban absorbeálni fogja, ha a kisebb energiaszinteket, például $E_i + E_0$ -t sugárzás által létrehozuk. Ekkor az összes $E_0 + E_k$ -ből alacsonyabb

¹ Újabban leírtak kombinációkat a para- és orthogok között.

nyabb energiaszintekre való megengedett átmeneteknek megfelelő vonalak fel fognak lépni.¹

A gázok fénykibocsátását szintén úgy értelmezhetjük, hogy magasabb hőmérsékletnél az atomok és molekulák elegendő kinetikai energiával bírnak arra, hogy ütközés alkalmával az egyik molekula egy magasabb energiaszintre megfelelő állapotba jusson. Ez az energia általában nagyobb, mint a gázok molekuláinak középenergiája. Így például caesiumnál az első energiaszint elérésére szükséges energia $2,2 \cdot 10^{-12}$ erg, míg a középenergia szobahőmérsékleten $5,3 \cdot 10^{-14}$ erg. Természetesen a MAXWELL-féle energiaszétválásnak megfelelően lesznek molekulák, melyek energiája nagyobb, mint a középenergia, melyek lökése tehát spektrumvonalak keltésére alkalmas. Az, hogy a középenergia általában kisebb, mint ez az energia, teszi lehetővé, hogy nem magas hőmérsékleten a gázmolekulák ütközését rugalmasnak tekinthessük.

A hőmérséklet növelésével először azok a spektrumvonalak fognak fellépni, melyek a kisebb energiaszintek közti átmenetnek felelnek meg, azután a többiek. Éppúgy azok a gázok indíthatók könnyebben világitásra, melyek energiaszintjei kisebbek, így caesium kisebb hőmérsékleten világít, mint kálium, az pedig kisebbnél, mint rubidium, rubidium kisebbnél, mint nátrium az alkali-fémek sorában.

Amint ütközés által egy atom egy magasabb energiaszintre állapotba juthat, úgy az ellenkező folyamat is végbemehet, hogy egy ily magasabb energiaszintre atom egy másik atommal ütközik és energiaszintjét sugárzás nélkül kinetikai energiává alakítja.

Ez, a KLEIN és ROSSELAND² által bevezetett és másodfajta ütközésnek nevezett folyamat létrejötte a thermodynamikai egyensúly fennállására is szükséges jelenség. Így például, ha higanygőz és thalliumgőz elegyét a higany rezonancia-vonalával,³ melyet a tiszta thalliumgőz nem absorbeál és amely azt nem indítja világitásra, megvilágítjuk, akkor a thalliumvonalak is fellépnek. A jelenség mechanizmusát úgy kell gondolni, hogy a higanyatomok először absorpció folytán egy magasabb energiaszintre állapotba jutnak, majd másodfajta ütközéssel egy nagysebességű higany- vagy thalliumatom vagy elektron áll elő, mely thallium-

¹ FÜCHTBAUER. Phys. Zeitschr. 21. p. 635 (1920). Lásd SOMMERFELD A. u. Sp. 529. oldalát is és Handbuch der Physik. SPRINGER. Berlin. 1926.

² O. KLEIN és G. ROSSELAND. Zeitschr. f. Physik. 4. p. 46. 1921.

³ J. FRANCK. Zeitschr. f. Phys. 9. p. 259. 1922.

G. CARIO. " " " 10. p. 185. 1922.

G. CARIO és J. FRANCK. Zeitschr. f. Phys. 11. p. 161. 1922.

J. FRANCK. Az «Ergebnisse der exacten Naturwissenschaften.» III. kötetében.

atommal ütközve, azt egy magasabb energiájú állapotba hozza, amiből sugárzással térhet vissza eredeti állapotába. Hasonló jelenségek lépnek fel kadmium-, bismuth- és higanygőz-elegyénél. Nevezetes, hogy a másik gőz spektruma akkor is felléphet, ha ennek az első energiafoka nagyobb, mint az absorbeált fény hullámhosszának megfelel. Ekkor fel kell venni, hogy gőzmolekulák thermikus kinetikai energiája és a másodfajta lökés által nyert kinetikus energia együttesen érik el a szükséges energia értékét.

4. §. A hydrogenatom Bohr-féle modellje.

Az atomok szerkezetére és a diszkrét energiafokok törvényeinek felismerésére alapvető volt a legegyszerűbb atom, a hydrogenatom részletes tanulmányozása.

A hydrogenatom csősugarakban mindig csak egy pozitív töltéssel fordul elő, nem észleltek soha két pozitív töltéssel bíró hydrogeniont. Ezért feltehetjük, hogy a hydrogenatom magja egy pozitív töltéssel bír, mely körül egy negatív elektron kering. A mag tömege ebben a két testből álló rendszerben túlnyomó, az elektron tömegének 1847-szerese. Ha a mag és az elektron közt a COULOMB-féle erő hat, az ismert két test problémájával állunk szemben. Eszerint az elektron a mag körül, melynek mozgásától egyelőre eltekintünk nagy tömegére való tekintettel, kúpszeletalakú pályát fog leírni és az esetben, ha nem távozik el a magtól, ellipszist.

Ha egy elektron gyorsulással mozog, akkor az elektrodynamika szerint elektromágneses sugárzást indít, melynek visszahatásaként mozgása csillapodást fog szenvedni. Elliptikus pálya helyett spirális pályát fog leírni, míg végre a magba esik. Ez a következtetés ellentmond annak, hogy az atom állapota állandó és azért fel kell tennünk, hogy az elektron, ellentmondásban az elektrodynamikával, mozgása közben nem sugároz.

Az atomoknak elektronokkal való ütközésére vonatkozó tapasztalatok szerint az atom csak bizonyos diszkrét energiafokoknak megfelelő állapotban lehet. Ezeket az energiafokokat úgy kell elgondolnunk, hogy az elektron nem mindenféle, hanem csak oly pályákon mozoghat, melyeken energiája meghatározott érték.

Az energiafokok nagyságáról felvilágosítást ad a hydrogenatom spektruma, az első spektrum, amelynek törvényszerűségeit sikerült megállapítani. A hydrogenvonalak frekvenciáját a következő BALMER-ről elnevezett formula állítja elő:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad (1)$$

hol n és m egész számok, R az úgynevezett RYDBERG-féle frequentia:

$$R = c \cdot 109677,7 \text{ cm}^{-1} = 3 \cdot 10^{10} \cdot 109677,7 = 3,29 \cdot 10^{15} \cdot \text{sec}^{-1}. \quad (2)$$

A RYDBERG-féle frequentia igen egyszerűen kifejezhető három alapvető állandó: az elektron töltése e , tömege m , valamint a PLANCK-féle állandó h által:

$$R = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^3}. \quad (3)$$

Az egyes energiaszintek (1) és (3), valamint a BOHR-féle frequentia feltétel szerint a következők lesznek:

$$E_n = - \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (4)$$

Ha feltesszük, hogy a pályák a lehető legegyszerűbb pályák, ugyanis körpályák, akkor a (4) egyenletből a stabilis körpályák méreteit és más jellemző adatait könnyen meghatározhatjuk.

Ugyanis fennáll:

$$E_n = E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}, \quad (5)$$

hol:

$$E_{\text{pot}} = E_p = - \frac{e^2}{r}, \quad (6)$$

$$E_{\text{kin}} = E_k = \frac{mv^2}{2}. \quad (7)$$

Az erő: tömeg és gyorsulás szorzata, körpályánál $m \frac{v^2}{r}$, hol v az elektron sebessége. Ez a COULOMB-féle erőtvény szerint:

$$\frac{mv^2}{r} = \frac{e^2}{r}, \quad (8)$$

azaz:

$$mv^2 = e^2; \quad (9)$$

és továbbá:

$$\frac{1}{2} mv^2 = E_k = \frac{1}{2} \frac{e^2}{r} = - \frac{1}{2} E_p. \quad (10)$$

Az összes energia lesz:

$$E = E_k + E_p = - E_k = - \frac{mv^2}{2}. \quad (11)$$

Az energiának ezt az értékét beírva (4) baloldalába, lesz:

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2} \frac{1}{n^2}. \quad (12)$$

Rendezés után lesz:

$$\frac{h^2 n^2}{4\pi^2} = \frac{e^4}{v^2}, \text{ azaz } \frac{e^2}{v} = \frac{hn}{2\pi}. \quad (13)$$

9) szerint e^2 -et kifejezve:

$$p = rmv = \frac{hn}{2\pi}, \text{ hol } n = 1, 2, 3, \dots; \quad (14)$$

p nem más, mint az elektron impulzusának, mv -nek és a radiusvektornak szorzata, az impulzus momentuma. A diszkrét pályák az impulzusmomentum segítségével igen egyszerűen jellemezhetők: az impulzusmomentum p egészszámú többszöröse a $\frac{h}{2\pi}$ -nek.

A (14) egyenlet által kifejezett feltételt további általánosításokra való tekintettel még más alakban is kifejezhetjük. A kinetikus energia a szögsebességgel ω -val kifejezve:

$$E_k = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}mr^2\omega^2. \quad (15)$$

Az impulzusmomentum pedig lesz:

$$p = \frac{\partial E_k}{\partial \omega} = mr^2\omega = mrv. \quad (16)$$

Ha φ jelenti a magtól az elektronig vont radiusvektornak egy fix iránnyal bezárt szögét, akkor $\omega = \frac{d\varphi}{dt}$ és p meg $q = \varphi$ az összetartozó általános koordináta és impulzus. A (14) feltétel így írható:

$$2\pi p = \int_0^{2\pi} p d\varphi = \int p dq = nh, \quad (17)$$

hol az integráció a $q = \varphi$ koordináta egész változási tartományára terjesztendő ki.

A (17) egyenlettel kifejezett feltétel sokkal általánosabb rendszerekre is érvényes, mint amilyenre levezettük; és annak tartalma a következőképp fejezhető ki egy szabadsági fok esetében:

Az impulzusmomentumot fejezzük ki, mint a megfelelő általános koordináta függvényét és integráljuk a koordináta egész változási tartományára, míg a rendszer kezdeti helyzetébe visszatér. A stabilis pályákon ez az integrál a PLANCK-féle elemi «hatásmennyiség» egészszámú többszöröse. Ez a feltétel, melyet SOMMERFELD¹ vezetett be, általánosítható több szabadsági fok esetére is.

¹ A. SOMMERFELD: Sitzungsber. d. Münchener Akad. d. Wiss. 1915 p. 425 és 459. Ann. d. Phys. 51. p. 1. 1916.

Formuláink közvetlenül általánosíthatók arra az esetre, ha a mag töltése nem egyenlő az elektron töltésével, hanem Z számú pozitív töltéssel bír. Ekkor a potenciális energia lesz:

$$E_p = -\frac{Ze \cdot e}{r} = -\frac{Ze^2}{r}, \quad (18)$$

és megfelelően az n -ik pálya energiája:

$$E_n = -\frac{2\pi^2 m Z^2 e^4}{h^2} \cdot \frac{1}{n^2}. \quad (19)$$

A RYDBERG-féle állandó R helyébe pedig $Z^2 R$ fog lépni. A spektrum jellege teljesen a hidrogenspektrumnak fog megfelelni, csak el lesz tolva, a frekwenciák egy faktorial szorozva lépnek fel. Ez az eset előfordul a héliumion spektrumában, hol a mag két pozitív töltéssel bír, aminek megfelelően a hydrogen minden vonalának egy négyszeres frekwenciájú vonal felel meg.

A hydrogenatom méreteiről fogalmat alkothatunk magunknak, ha (13) egyenletben v^2 -et (9) segélyével elimináljuk:

$$\frac{h^2 n^2}{4\pi^2} = \frac{e^4}{\frac{e^2}{rm}} = e^2 n r. \quad (20)$$

Azaz a radiusvektor lesz az n -ik stabilis pályában:

$$r_n = \frac{h^2}{4\pi^2 e^2 m} \cdot n^2. \quad (21)$$

Az egymást követő pályák sugarai a pálya rendszámának négyzetével arányosak.

A sugár a legbelső pályán, $n=1$ esetében lesz, ha:

$$\begin{aligned} h &= 6,54 \cdot 10^{-27} \text{ erg. sec.} \\ e &= 4,774 \cdot 10^{-10} \text{ el. stat. egység} \\ m &= 0,899 \cdot 10^{-27} \text{ gr.,} \\ r_1 &= 0,532 \cdot 10^{-8} \text{ cm.,} \end{aligned}$$

tehát az átmérő körülbelül 10^{-8} cm. Az elektron sebessége (13) egyenlet szerint:

$$v = \frac{2\pi e^2}{h n},$$

ez a legbelső pályában lesz:

$$v_1 = 2170 \text{ km. pro sec.}$$

A hélium ion He^+ legbelső pályájának sugara és sebessége:

$$a_{1He^+} = 0,266 \cdot 10^{-8} \text{ cm.}$$

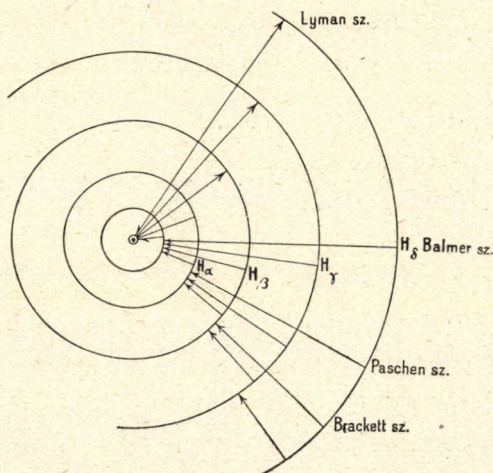
$$v_{1He^+} = 4\,340 \text{ km. sec}^{-1}.$$

A lithium, a következő elem, három elektront tartalmaz, ott tehát a kétszer ionizált atom hidrogenszerű. Ott tehát a sziéreszformulában 9-es faktor fog fellépni. A legnehezebb elemnél, az uránnál 92 elektron van, ott hidrogenszerű atomot kapnánk, ha 91 elektront távolítanánk el. Ennek pályái 92-szer kisebbek, a sebesség 92-szer nagyobb volna, mint hidrogennél. A megfelelő frekvenciával a RÖNTGEN-sugarak K sziéreszében találkozunk.

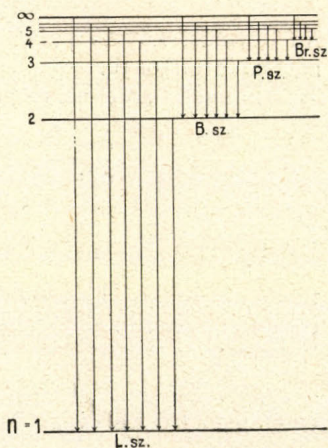
A hydrogenatom spektrumát az (1) formula rendkívüli pontossággal állítja elő. A RYDBERG-féle állandó egy hét számjeggyel megadott szám, melyben csak az utolsó jegy esik a hibahatárba, oly pontosság ez, amit fizikai mérések a spektroszkopián kívül sehol sem érnek el. Ha a sziéreszformulában:

$$\nu = Z^2 R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right), \quad n = 1, 2, \dots, \quad m = 2, 3, \dots, \quad m > n; \quad (22)$$

az n -et állandónak tekintjük és m helyébe az n -nél nagyobb egész számokat tesszük, egy sziéreszt kapunk. Ez végtelen sok vonalat tartalmaz, melyek az $m = \infty$ felé $\nu = \frac{RZ^2}{n^2}$ határfrekventia által



44. ábra.



44 a. ábra.

vannak határolva. A határfrequentia egy a végtelenben nyugvó elektronnak az n -ik elektronpályára való átmenetének felel meg.

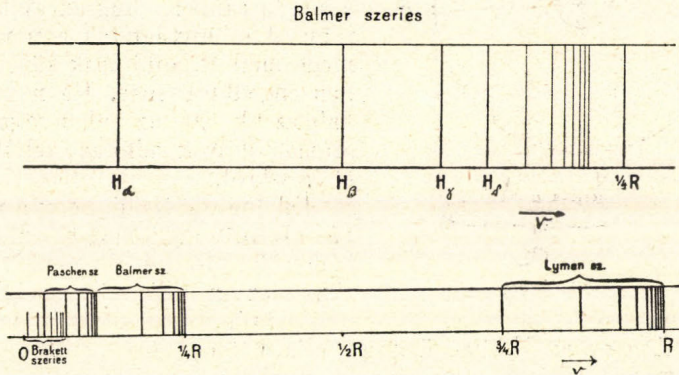
Hydrogen esetében $Z=1$, n helyébe az egymást követő egész számokat téve, a serieszek sorát kapjuk, amelyek az első, második, harmadik stb. elektronpályákra való átmenetnek felelnek meg:

$$n = 1, \nu = R \left(1 - \frac{1}{m^2} \right), m = 2, 3, \dots \quad (23)$$

LYMAN-féle, az ultraviolában fekvő seriesz.

$$n = 2, \nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 3, 4, \dots \quad (24)$$

BALMER-féle series. Ezen a serieszen állapította meg BALMER alapvető törvényszerűségét. Az emisszióspektrumban a serieszből labo-



45. ábra.

ratoriumban 20 tagot, csillagok spektrumában 33, az abszorpciós spektrumban 60 tagot ismernek.

$$n = 3, \nu = R \left(\frac{1}{3^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 4, 5, \dots \quad (25)$$

ultravörös, PASCHEN-féle seriesz.

$$n = 4, \nu = R \left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{m^2} \right), m = 5, 6, \dots \quad (26)$$

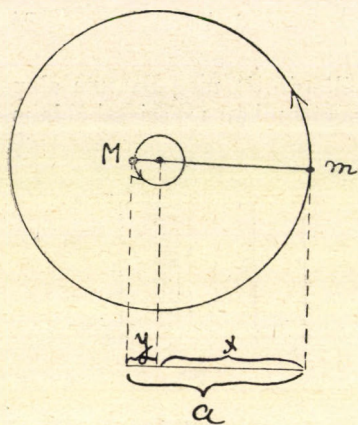
ultravörös, BRACKETT-féle seriesz, stb.

A mellékelt 44. és 44a. ábra feltünteti, hogy az egyes serieszek milyen átmeneteknek felelnek meg.

A héliumion spektruma teljesen megfelel a hidrogenspektrumnak, csak a 4-es faktor lép fel a formulában, amiért a megfelelő sorozatok a rövidebb hullámhossz felé tolódnak el.

A kétszer ionizált lithium spektrumát laboratóriumban nem sikerült előállítani, de lehetséges, hogy egyes csillagokban talált spektrumvonalak így értelmezhetők.

A hydrogen- és analog sorozatok formulái rendkívül nagy pontossággal érvényesek. De a spektroszkopi mérések igen nagy pontosságánál nem kerülhet el a figyelmet, hogy a héliumion sorozatában nem pontosan $4R$ állandó lép fel, hanem attól kissé eltérő érték. Annál nagyobb



46. ábra.

diadala volt a BOHR-féle elméletnek, hogy erről az eltérésről, minden újabb feltevés nélkül, egyszerűen a számítások pontosabb keresztülvitelével számot tudott adni. Ugyanis: eddig az elektron tömegét elhanyagoltuk a mag tömege mellett, ami csak közelítésben engedhető meg. Ha nem alkalmazzuk ezt az elhanyagolást, számot tudunk adni az észlelt kis eltérésekről.

Fel fogjuk tenni, hogy a mozgás olyan, hogy a mag és az elektron kölcsönös távolsága nem változik, azaz mindkettő a rendszer tömegközéppontja körül körpályát

ír le. Legyen az M tömegű mag távolsága a tömegközépponttól y , az m tömegű elektron távolsága pedig x , akkor fennáll:

$$x : y = M : m. \quad (27)$$

Ha a mag és az elektron egymástól való távolsága a :

$$a = x + y, \quad (28)$$

akkor a (27) egyenlet így is írható y eliminálásával:

$$\frac{x}{a-x} = \frac{M}{m}. \quad (29)$$

(27) és (29) szerint lesz:

$$x = a \frac{M}{M+m}, \quad (30)$$

$$y = a \frac{m}{M+m}. \quad (31)$$

Bevezetve μ -t a következőkép:

$$\mu = \frac{mM}{m+M}, \quad (32)$$

fennáll:

$$mx = a\mu = My. \quad (33)$$

Ha ω a mag és az elektron közös szögsebessége, v_1 a mag, v_2 az elektron sebessége, úgy lesz:

$$v_1 = \omega y, \quad (34)$$

$$v_2 = \omega x, \quad (35)$$

és a rendszer kinetikus energiája (34), (35), (33), (28) szerint:

$$E_k = \frac{1}{2} (Mv_1^2 + mv_2^2) = \frac{\omega^2}{2} (mx^2 + My^2) = \frac{a^2 \omega^2 \mu}{2}. \quad (36)$$

Az elektronra ható vonzás egyensúlyt tart a centrifugális erővel:

$$mx\omega^2 = \frac{Ze^2}{a^2}, \quad (37)$$

vagy (33) szerint:

$$\mu a \omega^2 = \frac{Ze^2}{a^2}, \quad (38)$$

azaz:

$$\mu a^2 \omega^2 = \frac{Ze^2}{a}. \quad (39)$$

A kinetikus energia (39) tekintetbevételével (36)-ból lesz:

$$E_k = \frac{Ze^2}{2a}, \quad E_p = -\frac{Ze^2}{a}, \quad E = E_k + E_p = -\frac{Ze^2}{2a}. \quad (40)$$

A (17) quantumfeltétel szerint:

$$2\pi p = nh, \quad (41)$$

hol az impulzuszómomentum általános definíciója szerint:

$$p = \frac{\partial E_k}{\partial \omega} = a^2 \omega \mu, \quad (42)$$

lesz:

$$2\pi a_n^2 \omega \mu = nh, \quad (43)$$

hol a távolnak, mely az n -ik quantumszámhoz tartozik, n indexet adtunk.

Négyzetre emelve (43)-at és elosztva (39)-el, kapjuk a távolság számára:

$$a_n = \frac{n^2 h^2}{4 \pi^2 Z e^2 \mu}, \quad (44)$$

és az energia számára (40) szerint:

$$E_n = - \frac{2 \pi^2 Z^2 e^4 \mu}{n^2 h^2}. \quad (45)$$

Az energia ez a kifejezése csak annyiban különbözik az előbb talált (19) kifejezéstől, hogy az elektron m tömege helyébe:

$$\mu = \frac{mM}{m+M} = \frac{m}{1 + \frac{m}{M}} \quad (46)$$

lép. Mivel $\frac{m}{M} \ll 1$, μ csak kissé különbözik m -től.

A BALMER-féle sorozatszformula lesz:

$$\nu = \frac{Rz^2}{1 + \frac{m}{M}} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right) = R' \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right). \quad (47)$$

Alkalmazva a hydrogenre és héliumra:

$$R_H = \frac{R}{1 + \frac{m}{M_H}}, \quad (48)$$

$$R_{He} = \frac{R}{1 + \frac{m}{M_{He}}} = \frac{R}{1 + \frac{m}{4M_H}}, \quad (49)$$

hol a megfelelő indexek jelzik, hogy a sorozatszám, illetőleg tömeg hydrogenhez vagy héliumhoz tartozik. A héliumatom tömege közel négy hydrogenatom tömegével, pontosabban 3,97 hydrogenatom tömegével egyezik meg.

Elosztva (48)-al (49)-et, R kiesik és az elektron és hydrogenatom tömegének viszonya számára kapjuk:

$$\frac{m}{H_H} = \frac{R_{He} - R_H}{R_H - \frac{1}{4} R_{He}}. \quad (50)$$

Az elektron és hydrogenatom tömegének ez a meghatározása a spektroszkopi mérések pontosságára való tekintettel a legmegbízhatóbb mérésnek tekinthető. A viszony számára 1847 adódik.

A hydrogenspektrum BOHR-féle elmélete, mely oly csodála-

tos pontossággal ad számot minden részletről, az elektronelmélet régebbi felfogásától nagy mértékben eltér és szemléletesség, valamint a mechanika és elektrodinamika elméleteivel való következetes összefüggés tekintetében attól messze elmarad.

Az elektronelmélet az elektromos tér alapegyenletei segítségével meghatározza azt az elektromágneses sugárzást, mely egy tetszésszerűen módon mozgó elektromos töltésből kiindul. A sugárzás frekvenciáját megkapjuk, ha a mozgást harmonikus rezgések összetételének fogjuk fel. Minden harmonikus komponensnek egy monochromatikus hullám felel meg.

Egy körpályán mozgó elektronnál a mechanikai frekvencia:

$$\nu_{\text{mech}} = \frac{\omega}{2\pi}, \quad (51)$$

hol ω a szögsebesség. Számlálót és nevezőt r_n -el szorozva lesz:

$$\nu_{\text{mech}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{v_n}{r_n}. \quad (52)$$

Fejezzük ki v_n -et (13), r_n -et (21) szerint, akkor kapjuk:

$$\nu_{\text{mech}} = \frac{1}{2\pi} \cdot \frac{2\pi e^2}{\hbar n} \cdot \frac{4\pi^2 e^2 m}{\hbar^2 n^2} = \frac{2 \cdot 2\pi^2 e^4 m}{\hbar^3} \cdot \frac{1}{n^3} = \frac{2R}{n^3}. \quad (53)$$

Ez a frekvencia nem egyezik meg a BOHR-féle elmélet frekvenciájával, amit (1) egyenlet ad meg, kivéve nagy quantumszámú pályáknál a szomszédos pályára való ugrás esetében. Ebben az esetben legyen $m = n + 1$ és $n \gg 1$. Ekkor a BALMER-szeriesz formulája szerint:

$$\nu = R \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{(n+1)^2} \right) = R \frac{(n+1)^2 - n^2}{n^2(n+1)^2} = R \frac{n^2 + 2n + 1 - n^2}{n^4 + 2n^3 + n^2}. \quad (54)$$

Ez közelítőleg lesz:

$$\nu = \frac{2R}{n^3}, \quad (55)$$

tehát megegyezésben van (53)-al.

Ha nem a szomszédos pályára történik az ugrás, hanem egy pályára, melynek sorszáma k -val különbözik attól:

$$m = n + k, \quad k \ll n,$$

akkor a frekvencia hasonló közelítéssel lesz:

$$\nu = \frac{2R}{n^3} \cdot k, \quad (56)$$

tehát az előbbi frequentiának egészszámú többszöröse, annak egy «felhangja».

A klasszikus mechanika és elektrodinamika szerint számított és a quantumelmélet által meghatározott frequentiak meg- egyezése nagy quantumszámok esetében kiindulási pontját képezi BOHR «korrespondencia-elvé»-nek.

Amíg a klasszikus elmélet az elektromágneses tér alap- egyenletei segítségével részletesen számot tud adni a hullám ki- bocsátásának mechanizmusáról és annak sajátosságáról, mint po- lározottságáról, addig a quantumelmélet csakis a rezgésszámokat tudja meghatározni a BOHR-féle frequentiafeltétel segítségével. De sem arról, hogy a stacionárius pályákon az elektron miért nem sugároz, sem arról, hogy mikor következik be egy ugrás és hogy az átmenet hogyan történik, a quantumelmélet nem tud számot adni. A quantumelmélet távol áll az elektronelmélet befejezettségétől, sokkal inkább heurisztikus jellegű. De az elek- tronok lökésére vonatkozó alapvető tapasztalatok, valamint az elméletnek a tapasztalattal bámulatossággal egyező kö- vetkeztetései mutatják, hogy a természetnek néhány lényeges jellegét helyesen értelmezi. Azokkal a jelentékeny és eredményes kísérletekkel, melyek egy egységes quantumelmélet felépítésére irányulnak, e könyv második részében foglalkozunk.

A hydrogenatom quantumelméletének egyik főtámasza, hogy az elmélet számot tud adni a spektrum ama módosításairól, amelyeket az elektromos és mágneses térben szenved, a STARK-féle és ZEEMAN-féle effektusokról. Épígy a spektrumvonalak- nak csak igen erős diszperzióval észlelhető finom strukturájáról is. Mindezekkel részletesen a második kötetben foglalkozunk és itt át fogunk térni oly rendszerek quantumelméletére, melyekben a korpuszkulák harmonikus rezgéseket végeznek, elsősorban a szilárd testek elméletére.

5. §. Az energia eloszlása harmonikus rezgéseket végző rendszerekben.

Hydrogenatomban a diszkrét mechanikai állapotokat úgy határoztuk meg, hogy az impulzusmomentum koordinátaszerinti integrálja, kiterjesztve a koordináta egész változási tartományára,¹ az elemi határmennyiség egészszámú többszöröse:

$$\int p dq = n.h, \quad n = 1, 2, \dots \quad (1)$$

¹ Ha a rendszer olyan, hogy egy koordinátája két fix határ közt vál- takozik, az integrál az egyik határtól a másikig és vissza veendő. Esetünk- ben, ha q 0-tól 2π -ig változik, a rendszer már kezdeti állapotba jutott vissza. Lásd részletesebben később.

A $q = \varphi$ koordináta 0-tól 2π -ig változik ebben az esetben. Ugyanezt a feltételt általánosítani fogjuk más mechanikai rendszerekre. Minden ilyen általánosítás hypothetikus, a tapasztalattal való megegyezés mutatja, hogy helyes úton járunk-e.

Alkalmazzuk először egy tömegpont rezgésére, mely csak egy meghatározott irányban, például az x -tengely irányában végezhet mozgást, egy úgynevezett lineáris oszcillátor esetében. Ez a legegyszerűbb esete az általános rezgő mozgásnak, amelyet egy stabilis egyensúlyban levő pontrendszer pontjai végeznek, ha az egyensúlyi helyzetből kissé kimozdulnak. Ekkor az erők arányosak az elmozdulással és ellentett irányúak vele.

Eltekintve az általánosabb rezgőrendszerek esetétől és visszatérve a lineáris oszcillátor esetéhez, felírjuk ennek mozgásegyenletét:

$$m\ddot{x} = -k^2x. \quad (2)$$

Ennek megoldása a következő:

$$x = a \cos \left(\frac{k}{\sqrt{m}} t + \alpha \right); \quad (3)$$

vagy ha bevezetjük a frekvenciát, ν -t:

$$k^2 = m(2\pi\nu)^2, \quad (4)$$

$$x = a \cos(2\pi\nu t + \alpha). \quad (5)$$

A tömegpont energiája lesz:

$$E = E_k + E_p = \frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} k^2 x^2. \quad (6)$$

Felhasználva (4) és (5) egyenleteket, az energia továbbá lesz:

$$\begin{aligned} E &= \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 a^2 \sin^2(2\pi\nu t + \alpha) + \frac{1}{2} m (2\pi\nu)^2 a^2 \cos^2(2\pi\nu t + \alpha) \\ &= 2m\pi^2\nu^2 a^2 = \text{konstans}. \end{aligned} \quad (7)$$

Jelöljük az x koordinátát q -val, az impulzusmomentumot p -vel, hol:

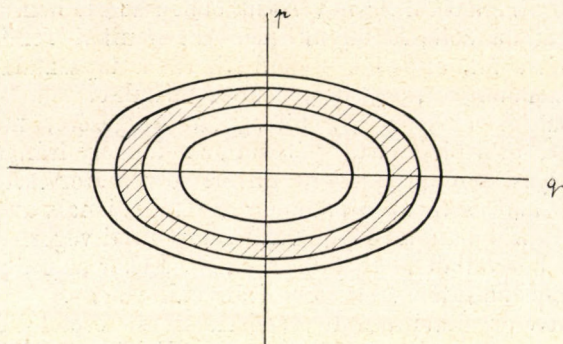
$$p = \frac{\partial E_k}{\partial \dot{q}} = m\dot{x}, \quad (8)$$

azaz:

$$\dot{x} = \frac{p}{m}. \quad (9)$$

Az energia számára talált egyenlet (6), a p és q -val kifejezve a következő lesz:

$$E_n = \frac{p^2}{2m} + \frac{m}{2} (2\pi\nu)^2 q^2 = \text{konst.} \quad (10)$$



47. ábra.

Az n index utal arra, hogy az oszcillátor n quantummal bír. A (pq) síkon, a lineáris oszcillátor fázisterében ez egy ellipszis egyenlete. E -vel osztva ez ily alakú:

$$\frac{p^2}{(\sqrt{2mE_n})^2} + \frac{q^2}{\left(\frac{\sqrt{2E_n}}{2\pi\nu\sqrt{m}}\right)^2} = 1. \quad (11)$$

Az ellipszis félátmérői a nevezők négyzetgyökei, az ellipszis területe:

$$T = \pi a_n b_n = \pi \frac{\sqrt{2E_n}}{2\pi\nu\sqrt{m}} \cdot \sqrt{2mE_n} = \frac{E_n}{\nu}. \quad (12)$$

Másrészt ez a terület nem más, mint

$$T = \int p dq = hn, \quad (13)$$

ami pedig a quantumfeltétel szerint az elemi hatásmennyiség egészszáma többszöröse. Tehát (12) és (13) szerint:

$$\frac{E_n}{\nu} = hn. \quad (14)$$

Az ellipszis területe h egészszáma többszöröse, tehát az egymást követő ellipszisek által képezett gyűrűalakú tartomány területe éppen h :

$$\frac{E_{n+1}}{\nu} - \frac{E_n}{\nu} = \frac{E_{n+1} - E_n}{\nu} = h. \quad (15)$$

Az oszcillátor lehetséges energiája (14) szerint:

$$E_n = h\nu \cdot n, \quad n = 0, 1, 2, \dots; \quad (16)$$

tehát a $h\nu$ energiamennyiség egészszámú többszöröseivel egyenlő. $h\nu$ -t az energiaquantumnak is nevezik. Az energiaquantum a frequentiától függ, univerzális jelentősége csak a hatásmennyiségnek, a h -nak van. Lassú rezgéseknél, mint akusztikai és elektromos (HERTZ-féle) rezgéseknél $h\nu$ kicsiny, azért ez esetekben az energia igen kis lépésekben látszólag folytonosan változik. A jelenségek diszkrét természete csak nagyobb frequentiáknál jut kellően érvényre.

Legyen egy N számú lineáris oszcillátorból álló rendszer adya. A statisztikai mechanika módszerei (II. fejezet 4. §. (16) egyenlet) segítségével az energia középértékét meghatározhatjuk:

$$\bar{E} = \frac{\iint E e^{-\frac{E}{kT}} dq dp}{\iint e^{-\frac{E}{kT}} dq dp}. \quad (17)$$

Vezessünk be q, p helyett új változókat:

$$\xi = q \cdot \pi\nu\sqrt{2m}, \quad (18)$$

$$\eta = \frac{p}{\sqrt{2m}}. \quad (19)$$

Az energia egyenlete ξ, η -val lesz:

$$\xi^2 + \eta^2 = E. \quad (20)$$

A ξ, η síkban polárkoordinátákat vezetünk be; ezek legyenek \sqrt{E}, φ :

$$\xi = \sqrt{E} \cdot \cos \varphi, \quad (21)$$

$$\eta = \sqrt{E} \cdot \sin \varphi, \quad (22)$$

A fázistér térfogateleme lesz:

$$\begin{aligned} dq dp &= \frac{1}{\pi\nu\sqrt{2m}} \cdot \sqrt{2m} \cdot d\xi d\eta = \frac{1}{\pi\nu} \cdot d\xi d\eta = \frac{1}{\pi\nu} \frac{\partial(\xi, \eta)}{\partial(E, \varphi)} dE d\varphi \\ &= \frac{1}{\pi\nu} \begin{vmatrix} \frac{1}{2\sqrt{E}} \cos \varphi & -\sqrt{E} \sin \varphi \\ \frac{1}{2\sqrt{E}} \sin \varphi & +\sqrt{E} \cos \varphi \end{vmatrix} dE d\varphi = \frac{1}{2\pi\nu} dE d\varphi. \end{aligned} \quad (23)$$

Az energia középértéke (23) tekintetbevételével lesz:

$$\begin{aligned}\bar{E} &= \frac{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} E e^{-\frac{E}{kT}} dE d\varphi}{\int_0^\infty \int_0^{2\pi} e^{-\frac{E}{kT}} dE d\varphi} = \frac{\int_0^\infty E e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE} = \\ &= \frac{\left[-E \cdot kT e^{-\frac{E}{kT}} \right]_0^\infty + kT \int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\int_0^\infty e^{-\frac{E}{kT}} dE} = kT.\end{aligned}\quad (24)$$

Ez az eredmény teljes megegyezésben van a statisztikai mechanika általános eredményeivel, melyek szerint a kinetikus energia középértéke egy szabadsági fokra $\frac{1}{2}kT$; a potenciális energia egy szabadsági fokára eső energia középértéke, ha a potenciális energia a koordináták másodfokú homogén formája:

$$\bar{E}_p = + \bar{E}_k, \quad (25)$$

tehát

$$\bar{E} = \bar{E}_k + \bar{E}_p = kT. \quad (26)$$

Az eredmény azonban lényegesen módosul, ha a quantum-elmélet szerint feltesszük, hogy az oszcillátorok csak diszkrét energiaértékekkel bírhatnak (16) szerint. Ez azt jelenti, hogy a fázistérben az oszcillátorok nincsenek mindenütt eloszolva, hanem csak az energiagörbéken foglalnak helyet.

Úgy foghatjuk fel, hogy a fázistér különböző tartományai a valószínűség szempontjából egy súlyfüggvénnyel vannak ellátva: ez a súlyfüggvény mindenütt zérus, kivéve az ellipsziseken, hol az egység. Kiindulva a (24) formulából, az átmenetet úgy gondolhatjuk, hogy feltesszük, hogy a súlyfüggvény az egységgel egyenlő egy kis α energiaközben, mellyel a zérus határra megyünk át. Az integrál helyébe integrálok összege lép:

$$\bar{E} = \frac{\sum_{E_n} \int_{E_n}^{E_n+\alpha} E e^{-\frac{E}{kT}} dE}{\sum_{E_n} \int_{E_n}^{E_n+\alpha} e^{-\frac{E}{kT}} dE} = \frac{\sum E_n e^{-\frac{E_n}{kT}} \cdot \alpha}{\sum e^{-\frac{E_n}{kT}} \cdot \alpha} = \frac{\sum E_n e^{-\frac{E_n}{kT}}}{\sum e^{-\frac{E_n}{kT}}}. \quad (27)$$

Ezt a formulát közvetlenül is megkaphattuk volna, ha az egyes diszkrét energiafokokat tekintjük azoknak a elemi tartományoknak, melyekre az oszcillátorok eloszlását vizsgáljuk.¹

Beírva E_n értékét (16) szerint, az összeg kiszámítható:

$$\bar{E} = \frac{\sum h\nu n e^{-\frac{h\nu}{kT} \cdot n}}{\sum e^{-\frac{h\nu}{kT} n}}. \quad (28)$$

Legyen:

$$\frac{h\nu}{kT} = x, \quad (29)$$

$$\bar{E} = h\nu \cdot \frac{\sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx}} = h\nu \frac{J_2}{J_1}; \quad (30)$$

itt

$$J_1 = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-nx} = \frac{1}{1-e^{-x}}, \quad (31)$$

és

$$J_2 = \sum_{n=0}^{\infty} n e^{-nx} = -\frac{dJ_1}{dx} = \frac{e^{-x}}{(1-e^{-x})^2}. \quad (32)$$

Tehát a középérték lesz:

$$\bar{E} = h\nu \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = \frac{h\nu}{e^x - 1}; \quad (33)$$

és x helyébe ismét eredeti értékét betéve, kapjuk:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (34)$$

Az energia középértéke számára ez a kifejezés jön kT helyébe. A középérték függ a frequentiától, tehát æquiparticióról nem lehet szó.

Az æquipartíciónak megfelelő középértéket kapunk abban az esetben, ha:

¹ PLANCK megpróbálta egy közvetítő álláspont alkalmazását, mely szerint a valószínűség elemi tartományai az egyes ellipszisek közt levő h nagyságú gyűrűalakú tartományok, melyekben egyenletesen oszlanak el az oszcillátorok. Ez a felfogás azonban nem volt összeegyeztethető a spektroszkópia tényeivel, melyek megkívánják az atom egészen diszkrét állapotait. Ezért a Wärmestrahlung legújabb kiadásában már nem is tárgyalja ezt a hypothesisit.

$$\frac{h\nu}{kT} \ll 1, \quad (35)$$

tehát kis frequentia, nagy temperatura esetében.

Ekkor a nevezőben az exponenciális függvényt sorba fejthetjük és a magasabb tagokat elhagyhatjuk:

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \frac{1}{2!} \left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 + \dots - 1} = \frac{h\nu}{\frac{h\nu}{kT}} = kT. \quad (36)$$

Az æquipartíció tehát csak egy határesetben és nem általánosan érvényes.

6. §. A szilárd testek specifikus hője Einstein szerint.

A szilárd testekben az atomok, illetőleg molekulák, eltérően a gázoktól és cseppfolyós testektől, csupán egyensúlyi helyzeteik környezetében végeznek mozgásokat. A stabilis egyensúlyi helyzetben a tömegpontra ható erő első közelítésben az egyensúlyi helyzet felé irányul és az attól való eltéréssel arányos, tehát olyan, mint egy rugalmas erő. Ezért a mozgás egyszerű harmonikus rezgésekből fog állani. Egy N pontból álló rendszer, melyet $3N$ független koordináta határoz meg, az egyensúlyi helyzet környezetében úgy mozog, hogy mozgása $3N$ számú harmonikus rezgés összetételeként fogható fel. Ha a rendszer általános koordinátái:

$$q_1, q_2, \dots, q_n, \quad (37)$$

általános sebességei:

$$\dot{q}_1, \dot{q}_2, \dots, \dot{q}_n, \quad \text{hol } n = 3N, \quad (38)$$

úgy a LAGRANGE-féle mozgásegyenletek:

$$\frac{d}{dt} \cdot \frac{\partial E_k}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial E_k}{\partial q_i} = - \frac{\partial E_p}{\partial q_i}, \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad (39)$$

melyekben E és E_p a kinetikai és potenciális energia.

A kinetikai energia az általános sebességek másodfokú homogén függvénye:

$$E_k = \sum_{i,k=1}^n a_{ik} \dot{q}_i \dot{q}_k; \quad (40)$$

hol az egyensúlyi helyzet környezetében az a_{ik} együtthatókat állandóknak tekintjük.

A k -ik koordináta egyenlő lesz a k -ik koordináta számára kapott partikuláris megoldások összegével:

$$q_k = A_{k1} \cos(m_1 t - a) + A_{k2} \cos(m_2 t - a) + \dots + A_{kn} \cos(m_n t - a). \quad (48)$$

Az egész pontrendszer mozgása felfogható mint n rezgés össze-tétele, melyek frekvenciái:

$$\nu_i = \frac{m_i}{2\pi}, \quad i = 1, 2, \dots, n. \quad (49)$$

Minden ilyen rezgés nem egy koordinátára vagy pontra, hanem az egész rendszerre vonatkozik. Lehet ugyan bevezetni olyan koordinátákat, úgynevezett normális koordinátákat, mint a q_i koordináták lineáris homogén függvényét, úgy, hogy úgy a kinetikus, mint a potenciális energia csak négyzetes tagokat tartalmazzon:

$$E_k = \sum \dot{Q}_i^2, \quad (50)$$

$$E_p = \sum m_i Q_i^2, \quad (51)$$

ha Q_i a normális koordinátákat jelentik. Ebben az esetben a LAGRANGE-féle egyenletek a következő egyszerű alakot veszik fel:

$$\ddot{Q}_i + m_i Q_i = 0, \quad (52)$$

melyek megoldása:

$$Q_i = A_i \cos(m_i t - a). \quad (53)$$

A szilárd testek rezgéseit, mint pontrendszerek rezgéseit BORN és KÁRMÁN¹ tárgyalták. Azonban a tárgyalás jelentékenyebb matematikai apparátust igényel, aminek csak, a szilárd testek behatóbb elméletét nyújtó valamely könyvben volna helye. E helyen egyszerűbb tárgyalási módra szorítkozunk: EINSTEIN tárgyalási módjára,² mely első közelítésben a specifikus hő minden jellegzetes sajátságáról tájékoztat; és DEBYE³ eljárására, mely további közelítést ad.

Mielőtt a quantumelméleti tárgyalásra áttérnénk, megjegyezzük, hogy a klasszikus elmélet egész általánosan az energia

¹ M. BORN és TH. v. KÁRMÁN: Phys. Zeitschr. 13. p. 297. 1912.
14., p. 15. és 65. 1913.

M. BORN: Atomtheorie des festen Zustandes. Leipzig, 1923.
— Encykl. der math. Wiss. V. 25.

² A. EINSTEIN: Ann. d. Phys. 22. p. 180. 1907.

³ P. DEBYE: Ann. d. Phys. 39. p. 837. 1912.

számára pro grammolekula, ha N az AVOGADRO-féle szám, a következő értéket adja:

$$E = 3N \cdot kT = 3RT, \quad (54)$$

hol R az univerzális gázállandó.

A specifikus hő lesz pro mol:

$$c_v = \frac{dE}{dT} = 3R. \quad (55)$$

Ez a DULONG—PETIT-féle törvény, mely egyatomú anyagoknál magas hőmérsékleten jó megegyezésben van a tapasztalattal, de alacsony hőmérsékleten minden esetben lényegesen eltér a valóságtól, amennyiben a specifikus hő az abszolút nulla fok közelében zérus felé tart (lásd 28. ábrát).

EINSTEIN felveszi, hogy egy szilárd test összes atomjai ugyanakkora frekvenciával végeznek rezgő mozgást, ami első közelítésnek megengedhető. Egy rezgés energiájának átlagértékére nem kT -t, hanem a PLANCK-féle formula által megadott értéket

$$\bar{E} = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \quad (56)$$

használva fel, a test energiájának átlagértéke lesz:

$$\bar{E} = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (57)$$

A specifikus hő lesz:

$$c_v = \frac{d\bar{E}}{dT} = 3Nk \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2}, \quad (58)$$

hol:

$$x = \frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}, \quad \theta = \frac{h\nu}{k}. \quad (59)$$

E jelöléssel lesz a specifikus hő:

$$c_v = 3R \frac{\left(\frac{\theta}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta}{T}} - 1\right)^2}, \quad (60)$$

hol θ , illetőleg ν a frekvencia, az illető anyagra jellemző adat. A (60) formula megadja a specifikus hőt, mint az anyagra jellemző θ állandó és a temperatura függvényét.

Magas temperaturánál, mikor $T \gg \theta$ és így $x \ll 1$, (58) szerint:

$$c_v = 3R \frac{x^2(1+x+\dots)}{(1+x+\dots-1)^2} \sim 3R. \quad (61)$$

Magas hőmérsékleten a DULONG—PETIT-féle törvény érvényes.

Alacsony hőmérsékleten $T \ll \theta$, $x \gg 1$ esetben e^x mellett elhanyagolható az egység és a specifikus hő lesz:

$$c_v = 3R \frac{x^2 e^x}{(e^x)^2} = 3R x^2 e^{-x}. \quad (62)$$

Az abszolút nullafok közelében c_v úgy tűnik el, mint az exponenciális függvény.

A specifikus hő e menete minden anyagra egyaránt érvényes. Az anyag viselkedésére jellemző a θ temperatura, ami pedig a frekvenciával arányos. Egy temperaturánál mindig csak a θ -hoz való viszonya mértékadó. Így értelmezhetjük a DULONG—PETIT-féle törvénytől való már régebben ismeretes eltéréseket. Így gyémántnál az atomhő a DULONG—PETIT-féle 5.94 cal/grad helyett 284° abszolút (11° C) hőmérsékleten csupán 1.35 , 413° absz.-nál 2.64 , sőt még 1169° absz.-nál csupán 5.24 . A gyémánt keménységéről ismert anyag, melyben az atomokat igen nagy erők tartják nyugalmi helyzetükben. Ennek nagy frekvencia és θ felel meg:

$$\begin{aligned} \theta &= 1450^\circ \text{ absz.} \\ \nu &= 2.97 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}. \end{aligned}$$

A gyémánt példáján feltüntetjük¹ azt a nagy eltérést, amely a klasszikus MAXWELL—BOLTZMANN-féle energiaeoszlással szemben fennáll.

Az energia középértéke:

$$\bar{E} = N \frac{\sum n h \nu e^{-n \frac{h \nu}{kT}}}{\sum e^{-n \frac{h \nu}{kT}}}.$$

A nevező:

$$\sum e^{-n x} = \frac{1}{1 - e^{-x}}.$$

A számlálóban az egyes tagokat külön kiírjuk:

$$\begin{aligned} \bar{E} &= N \left(1 - e^{-\frac{h \nu}{kT}} \right) \left(0. h \nu + 1. h \nu e^{-\frac{h \nu}{kT}} + 2 h \nu. e^{-2 \frac{h \nu}{kT}} + \dots \right) \\ &= 0. N_0 + 1. N_1 + 2 N_2 + \dots \end{aligned}$$

¹ CL. SCHAEFER: Einl. in die theor. Phys. Bd. II. p. 509.

Itt $N_0, N_1, N_2 \dots$ azoknak a rezonátoroknak a száma, melyek $0, 1, 2, \dots$ energiaquantummal bírnak.

Ismét $\frac{h\nu}{kT} = \frac{\theta}{T}$ -t írva, lesz:

$$N_0 = N(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}),$$

$$N_1 = Ne^{-\frac{\theta}{T}}(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}),$$

$$N_2 = Ne^{-2\frac{\theta}{T}}(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}),$$

$$\dots \dots \dots$$

Gyémántnál szobahőmérsékleten $T = 300^\circ$ absz.

$$\theta = 1450^\circ \text{ absz, tehát } \frac{\theta}{T} \sim 5,$$

$$N_0 = N(1 - e^{-5}) = N \cdot 0,993,$$

$$N_1 = Ne^{-5}(1 - e^{-5}) = N \cdot 0,993 \cdot 0,007,$$

$$N_2 = Ne^{-10}(1 - e^{-5}) = N \cdot 0,993 \cdot 0,00005,$$

$$\dots \dots \dots$$

Tehát 1000 atom közül 993 nulla, közel 7 egy quantummal bír, több quantummal egy sem bír. Magas hőmérsékleten a zárójeles tényező értéke az egységhez közeledik; az eloszlás a MAXWELL—BOLTZMANN-féle.

7. §. A szilárd testek specifikus hője. Einstein elméletének kiegészítése Debye szerint.

Míg a szilárd testek specifikus hőjének viselkedéséről általában EINSTEIN elmélete felyvilágosítást ad, bizonyos finomabb részletekről nem ad számot. Így az abszolút nullafok közelében a specifikus hő EINSTEIN szerint úgy tűnik el, mint $x^2e^{-x} \sim e^{-x}$ az $x = \infty$ helyen. A tapasztalat szerint az eltűnés nem ily gyors,

hanem csak $x^{-3} = \left(\frac{T}{\theta}\right)^3$ -val arányosan megy. Mindez nem érinti

EINSTEIN elméletének alapgondolatát, inkább azon kell csodálkoznunk, hogy oly nagy egyszerűsítés mellett oly jó megegyezésben van a tapasztalattal. Az eltérések eltűnnek a számítás pontosabb keresztülvitelénél. Amint már említettük, egy szigorú tárgyalásban a szilárd testet alkotó pontrendszer rezgéseit, a test rugalmas (akusztikai) spektrumát kell meghatározni. KÁRMÁN és BORN kristályok esetében közvetlenül megoldották a problémát. Egyszerűbben oldható meg a probléma DEBYE szerint úgy, hogy a szilárd testet egy folytonos rugalmas testtel helyettesítjük és ennek

rezgéseit határozzuk meg a rugalmas alapegyenletek segítségével. A rugalmas egyenletek végtelen sok rezgést szolgáltatnak. A kis frekvenciájú rezgések meg fognak egyezni az atomrendszer megfelelő rezgéseivel, ellenben ilyen megegyezés nem várható a magas frekvenciáknál, melyeknél a rezgésnek megfelelő hullámhossz az atomok¹ távolával egyenlő nagyságrendű. Nyilván ilyen rezgések esetében az atomrendszer nem helyettesíthető folytonos testtel, ami már abból is kiderül, hogy míg az N atomból álló rendszer mozgása $3N$ független rezgésből tehető össze, addig a folytonos test spektruma végtelen sok rezgésből áll. DEBYE úgy jár el, hogy a folytonos rugalmas test spektrumából csak az első $3N$ rezgést tartja meg és a magasabb frekvenciákat elhagyja. Ez az eljárás főképp a kisebb frekvenciáknál jogosult, míg a magasabb frekvenciáknál kétsésgkívül kevésbé jó közelítést ad. A specifikus hőre főképp alacsony hőmérsékleten, hol úgysis csak a kisebb quantumokkal bíró lassú rezgések jutnak érvényre, lesz jó megegyezésben a tapasztalattal.

A rugalmas spektrum meghatározása céljából kiindulhatunk bármily alakú testből, melyre a számítás könnyen elvégezhető. Ugyanis a test alakjától csupán azok a rezgések fognak függni lényegesen, melyek hullámhossza a test méreteivel egyenlő nagyságrendű. E rezgések száma azonban oly kicsiny, a reájuk eső quantumok oly kicsinyek, hogy ezektől teljesen eltekinthetünk. DEBYE egy rugalmas gömbből indult ki, azonban a számítás még egyszerűbben elvégezhető egy kocka esetében a határfeltételek alkalmas megválasztása esetében.²

Legyen a kocka éleinek hossza l . A határfeltételeket úgy választjuk meg, hogy a kockát merev falakkal vesszük körül, melyek a normális irányában nem engednek meg elmozdulást, csak a lap síkjában, még pedig úgy, hogy surlódás ne lépjen fel. Azaz a normális irányába eső elmozdulások és a tangenciális feszültségek eltűnnek a határokon.

Mivel tömegelőktől eltekintünk, egy izotrop rugalmas test mozgását a következő egyenletek határozzák meg:

$$\begin{aligned} \rho \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} &= \mu \Delta \xi + (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial x}, \\ \rho \frac{\partial^2 \eta}{\partial t^2} &= \mu \Delta \eta + (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial y}, \\ \rho \frac{\partial^2 \zeta}{\partial t^2} &= \mu \Delta \zeta + (\lambda + \mu) \frac{\partial \theta}{\partial z}. \end{aligned} \quad (1)$$

¹ Egyatomú testekről van szó, melyeknél az atom és molekula ugyanaz.

² R. ORTVAÏ: Ann. d. Phys. 42, p. 745. 1913.

Itt ρ a sűrűség, ξ, η, ζ az elmozdulás komponensei, λ és μ a rugalmas állandók,

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ a LAPLACE-féle operator,}$$

$$\theta = \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} \text{ a dilatáció.}$$

A koordinátarendszer tengelyeit a kocka egy csúcsában összefutó éleibe helyezzük el.

A határfeltételek lesznek:

$$x = \begin{cases} 0 \\ l \end{cases} \text{ felületekre: } \xi = 0, Y_x = Z_x = 0. \quad (2)$$

Mivel a feszültségekre fennáll:

$$Y_x = \mu \left(\frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y} \right) = 0, \quad (3)$$

$$Z_x = \mu \left(\frac{\partial \zeta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial z} \right) = 0, \quad (4)$$

és $\xi=0$ az egész lapon, tehát független y és z -től:

$$\frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\partial \xi}{\partial z} = 0. \quad (5)$$

Ezért (3) és (4)-ből következik:

$$Y_x = \mu \frac{\partial \eta}{\partial x} = 0, \quad (6)$$

$$Z_x = \mu \frac{\partial \zeta}{\partial x} = 0. \quad (7)$$

A határfeltételek tehát az $x = \begin{cases} 0 \\ l \end{cases}$ lapokon a következők:

$$\xi = \frac{\partial \eta}{\partial x} = \frac{\partial \zeta}{\partial x} = 0, \quad (8)$$

hasonlóan a kocka többi lapjain:

$$y = \begin{cases} 0 \\ l \end{cases}, \quad \eta = \frac{\partial \xi}{\partial y} = \frac{\partial \zeta}{\partial y} = 0, \quad (9)$$

$$z = \begin{cases} 0 \\ l \end{cases}, \quad \zeta = \frac{\partial \xi}{\partial z} = \frac{\partial \eta}{\partial z} = 0. \quad (10)$$

Ezeket a határfeltételeket kielégíti a következő függvény (illetőleg annak reális része), mely egy harmonikus rezgésnek felel meg:

$$\begin{aligned}\xi &= A \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t}, \\ \eta &= B \cos \frac{a\pi x}{l} \sin \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t}, \\ \zeta &= C \cos \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \sin \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t},\end{aligned}\quad (11)$$

hol a, b, c egész számok, $\omega = 2\pi\nu$ a rezgésszám, i az imaginárius egység.

Az elmozdulásokat az (1) alapegyenletekbe helyettesítve, egyenletet kapunk ω számára.

A dilatáció lesz:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{\partial \xi}{\partial x} + \frac{\partial \eta}{\partial y} + \frac{\partial \zeta}{\partial z} = \\ &= \frac{\pi}{l^2} (aA + bB + cC) \cos \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t},\end{aligned}\quad (12)$$

$$\frac{\partial \theta}{\partial x} = -\frac{a\pi^2}{l^2} (aA + bB + cC) \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t}. \quad (13)$$

A LAPLACE-féle operator:

$$\Delta \xi = -A \frac{\pi^2}{l^2} (a^2 + b^2 + c^2) \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t} \quad (14)$$

és

$$\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = -\omega^2 \xi; \text{ stb.}$$

Behelyettesítve mindezeket az alapegyenletek elsejébe és elhagyva a $\sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} e^{i\omega t}$ közös tényezőt, A, B, C szerint való rendezés után kapjuk:

$$\begin{aligned}A \left\{ [(\lambda + \mu) a^2 + \mu (a^2 + b^2 + c^2)] \frac{\pi^2}{l^2} - \varrho \omega^2 \right\} + \\ + B (\lambda + \mu) \frac{\pi^2}{l^2} ab + C (\lambda + \mu) \frac{\pi^2}{l^2} ac = 0.\end{aligned}\quad (15)$$

Vezessük be a következő jelöléseket:

$$\begin{aligned}
 F_1 &= [(\lambda + \mu) a^2 + \mu (a^2 + b^2 + c^2)] \frac{\pi^2}{l^2}, \\
 F_2 &= [(\lambda + \mu) b^2 + \mu (a^2 + b^2 + c^2)] \frac{\pi^2}{l^2}, \\
 F_3 &= [(\lambda + \mu) c^2 + \mu (a^2 + b^2 + c^2)] \frac{\pi^2}{l^2}, \\
 H_1 &= (\lambda + \mu) \frac{\pi^2}{l^2} ab, \\
 H_2 &= (\lambda + \mu) \frac{\pi^2}{l^2} ac, \\
 H_3 &= (\lambda + \mu) \frac{\pi^2}{l^2} bc.
 \end{aligned} \tag{16}$$

E jelölésekkel a (15) egyenlet és a másik két analog egyenlet a következőképp írható:

$$\begin{aligned}
 A(F_1 - \rho\omega^2) + BH_1 + CH_2 &= 0, \\
 AH_1 + B(F_2 - \rho\omega^2) + CH_3 &= 0, \\
 AH_2 + BH_3 + C(F_3 - \rho\omega^2) &= 0.
 \end{aligned} \tag{18}$$

Ez három homogén lineáris egyenletből álló rendszer az amplitudók A, B, C számára, melynek csakis akkor van zérus-tól különböző megoldása, ha a rendszer determinánsa eltűnik:

$$\begin{vmatrix} F_1 - \rho\omega^2 & H_1 & H_2 \\ H_1 & F_2 - \rho\omega^2 & H_3 \\ H_2 & H_3 & F_3 - \rho\omega^2 \end{vmatrix} = 0. \tag{19}$$

Behelyettesítve az F -ek és H -k értékeit, ω^2 számára a következő harmadfokú egyenletet kapjuk:

$$\left(\mu \frac{\pi^2}{l^2} (a^2 + b^2 + c^2) - \rho\omega^2 \right)^2 \left[(\lambda + 2\mu) \frac{\pi^2}{l^2} (a^2 + b^2 + c^2) - \rho\omega^2 \right] = 0, \tag{20}$$

ω^2 , illetőleg ω számára három gyököt kapunk, melyek közül kettő egyenlő:

$$\omega_1 = \omega_2 = \pi \sqrt{\frac{\mu}{\rho}} \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}{l}, \tag{21}$$

$$\omega_3 = \pi \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}} \frac{\sqrt{a^2 + b^2 + c^2}}{l}. \tag{22}$$

A rugalmasság tanából a transzverzális, illetőleg a longitudinális rezgések terjedési sebességeire ismeretes:

$$c_{\text{long}} = c_l = \sqrt{\frac{\lambda + 2\mu}{\rho}}, \quad (23)$$

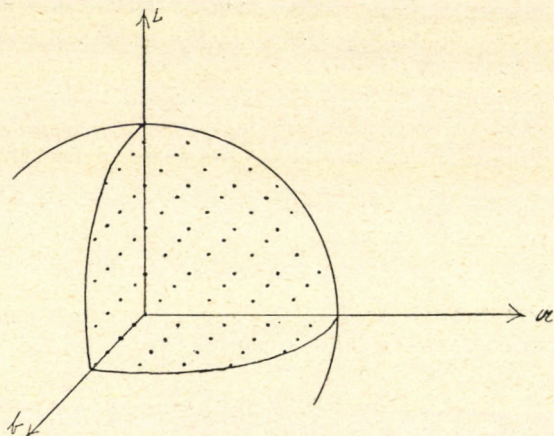
$$c_{\text{tranzv}} = c_t = \sqrt{\frac{\mu}{\rho}}. \quad (24)$$

Bevezetve ezeket (21) és (22)-be és ω helyett $\frac{\omega}{2\pi} = \nu$ -t vezetve be, kapjuk a frekvenciákra:

$$\nu_1 = \nu_2 = \frac{c_t}{2l} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}, \quad (25)$$

$$\nu_3 = \frac{c_l}{2l} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}. \quad (26)$$

Minden (a, b, c) értékrendszerhez tartozik ν_1 , illetőleg ν_3 egy meghatározott értéke. Meghatározhatjuk az összes rezgések számát, melyek frekvenciája egy megadott ν -nél kisebb. E célból



48. ábra.

értelmezzük a, b, c -t grafikusán, mint egy pont derékszögű koordinátáit. Mivel ezek pozitív egész számok, egy derékszögű, egész-számú pontrácsnak a pozitív oktansban levő pontjait képezik.

Ama rezgések száma, melyeknél ν_1 kisebb egy meghatározott ν értéknél, a, b, c oly értékeihez tartoznak, melyek rácspontjai a pozitív oktansban a koordinátasíkok és az

$$a^2 + b^2 + c^2 = \left(\frac{2l}{c_t} \nu \right)^2 = \text{konst.} \quad (27)$$

gömbfelület által határolt tartományban vannak. Mivel a térfogat-egységre egy rácspont esik, ha ν elég nagy, akkor a térfogat adja meg a rácspontok számát.

A rezgések száma, melyeknél ν_1 , illetőleg ν_2 kisebb, mint ν , lesz :

$$\mathfrak{N}_\nu^{(1)} = \mathfrak{N}_\nu^{(2)} = \frac{1}{8} \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{2l\nu}{c_l} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} l^3 \left(\frac{\nu}{c_l} \right)^3 = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{\nu}{c_l} \right)^3, \quad (28)$$

hol V jelenti a kocka térfogatát.

Épígy kapjuk azoknak a rezgéseknek a számát, melyeknél $\nu_3 < \nu$:

$$\mathfrak{N}_\nu^{(3)} = \frac{4\pi}{3} V \left(\frac{\nu}{c_l} \right)^3. \quad (29)$$

Az összes rezgések száma, melyek frekvenciája kisebb, mint ν , lesz :

$$\mathfrak{N}_\nu = \mathfrak{N}_\nu^{(1)} + \mathfrak{N}_\nu^{(2)} + \mathfrak{N}_\nu^{(3)} = \frac{4\pi}{3} V \nu^3 \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right), \quad (30)$$

vagy, ha a terjedési sebességeket ismét a rugalmassági állandókkal fejezzük ki :

$$\mathfrak{N}_\nu = \frac{4\pi}{3} V \nu^3 \left\{ \left(\frac{\rho}{\lambda + 2\mu} \right)^{3/2} + 2 \left(\frac{\rho}{\mu} \right)^{3/2} \right\}. \quad (31)$$

A maximális rezgésszámot abból a feltételből határozhatjuk meg, hogy az összes rezgések száma $3N$:

$$3N = \frac{4\pi}{3} \nu_{\max}^3 \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right), \quad (32)$$

azaz :

$$\nu_m = \nu_{\max} = \left(\frac{9N}{4\pi\nu} \cdot \frac{1}{\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}} \right)^{1/3}, \quad (33)$$

hol ν a grammatom térfogata.

A rezgések számát ν és $\nu + d\nu$ közt (30)-ból differenciálás által kaphatjuk meg :

$$d\mathfrak{N}_\nu = 4\pi\nu \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right) \nu^2 d\nu, \quad (34)$$

ami (33) tekintetbevételével így is írható :

$$d\mathfrak{N}_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu. \quad (35)$$

A szilárd test energiájának középértéke lesz, ha egy rezgésre eső energia középértéke számára a PLANCK-féle formulát alkalmazzuk:

$$E = \sum_{\nu=0}^{\nu_m} \bar{\epsilon}_{\nu} dN_{\nu} = \frac{9N}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu. \quad (36)$$

Az integrál kiszámítása céljából vezessük be a következő változót:

$$\frac{h\nu}{kT} = \xi, \quad \frac{h\nu_m}{kT} = \xi_m = \frac{\theta}{T} = x, \quad (37)$$

innen:

$$\nu = \frac{kT\xi}{h}, \quad d\nu = \frac{kT}{h} d\xi. \quad (38)$$

Az energia lesz:

$$E = 9NkT \left(\frac{kT}{h\nu_m} \right)^3 \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1}. \quad (39)$$

Bevezetve (37) szerint a θ karakterisztikus temperaturát és $Nk = R$ egyenlőséget is figyelembe véve, hol R az univerzális gázállandó, lesz:

$$E = 3R\theta \cdot \frac{3}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1}. \quad (40)$$

A specifikus hőfogrammatomra vonatkoztatva a temperatura szerinti differenciálással kapjuk meg:

$$\begin{aligned} c_v &= \frac{dE}{dT} = \frac{\partial E}{\partial x} \frac{dx}{dT} = -\frac{\theta}{T^2} \frac{\partial E}{\partial x} = -\frac{1}{\theta} x^2 \frac{\partial E}{\partial x} \\ &= 3R\theta \left\{ -\frac{12}{x^5} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} + \frac{3}{x^4} \frac{x^3}{e^x - 1} \right\} \left(-\frac{1}{\theta} x^2 \right) \\ &= 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}. \end{aligned} \quad (41)$$

E DEBYE-féle formula tartalmát részletezzük magas és alacsony temperatura határesetében.

Magas hőmérsékletnél $T \gg \theta$, $\frac{\theta}{T} = x \ll 1$. Ebben az esetben az

exponenciális függvényt sorba fejtjük és a lineárisnál magasabb tagokat elhagyjuk:

$$\begin{aligned}(c_v)_{T=\infty} &= 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \frac{\xi^3 d\xi}{1+\xi+\dots-1} - \frac{3x}{1+x+\dots-1} \right\} \\ &= 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \xi^3 d\xi - 3 \right\} = 3R \left(\frac{12}{x^3} \frac{x^3}{3} - 3 \right) = 3R.\end{aligned}\quad (42)$$

A specifikus hő megfelel a Dulong—Petit-féle törvénynek. Alacsony hőmérséklet határesetében:

$$T \ll \theta, \quad \frac{\theta}{T} = x \gg 1,$$

az integrál felső határát végtelennek vesszük és e^x mellett -1 -et elhanyagoljuk:

$$(c_v)_{T=0} = 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1} - 3xe^{-x} \right\}. \quad (43)$$

Mivel a második tag erősebben tűnik el az $x=\infty$ helyen, azt elhanyagoljuk és a specifikus hő számára az abszolút nullafok környezetében kapjuk:

$$c_{v,0} = c_{v,\infty} \cdot 12 \frac{T^3}{\theta^3} \psi, \quad (44)$$

hol ψ egy állandó, melynek értéke:

$$\psi = \int_0^\infty \frac{\xi^3 d\xi}{e^\xi - 1}. \quad (45)$$

Az integrál kiszámítása céljából fejtsük sorba az integrandust:

$$\begin{aligned}\psi &= \int_0^\infty \frac{\xi^3 e^{-\xi} d\xi}{1 - e^{-\xi}} = \int_0^\infty \xi^3 e^{-\xi} (1 + e^{-\xi} + e^{-2\xi} + e^{-3\xi} + \dots) d\xi \\ &= \sum_{q=1}^\infty \int_0^\infty \xi^3 e^{-q\xi} d\xi.\end{aligned}\quad (46)$$

Tagonként integrálunk. A q -ik tag lesz parciális integrálás alkalmazásával:

$$\begin{aligned} \int_0^{\infty} \xi^3 e^{-\xi} d\xi &= \frac{1}{\varrho^4} \int_0^{\infty} \gamma^3 e^{-\gamma} d\gamma = -\frac{1}{\varrho^4} \int_0^{\infty} \gamma^3 d(e^{-\gamma}) = \\ &= -\frac{1}{\varrho^4} \left[\gamma^3 e^{-\gamma} \right]_0^{\infty} + \frac{3}{\varrho^4} \int_0^{\infty} \gamma^2 e^{-\gamma} d\gamma. \end{aligned} \quad (47)$$

Az első tag a határokon eltűnik. A második további parciális integrációval lesz: $\frac{6}{\varrho^4}$. Ennek felhasználásával ψ számára kapjuk:

$$\psi = 6 \sum_{\varrho=1}^{\infty} \frac{1}{\varrho^4} = 6 \left\{ 1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots \right\} = 6 \frac{\pi^4}{90} = \frac{\pi^4}{15}. \quad (48)$$

Tehát alacsony hőmérsékleten a specifikus hő lesz:

$$c_{v,0} = 3R \frac{12\pi^4}{15\theta^3} T^3, \quad (49)$$

azaz az abszolút nulla fok közelében a hőmérséklet harmadik hatványával lesz arányos. Ez a tapasztalattal jobb megegyezésben van, mint EINSTEIN elmélete.

A belső energia pedig a hőmérséklet negyedik hatványával lesz arányos:

$$E_{T=0} = \frac{9R\pi^4}{15\theta^3} T^4. \quad (50)$$

A DEBYE-féle formula számára megadhatunk egy sorfejtést, mely közbenső hőmérsékleteknél is előnyösen alkalmazható.

Az integrandust sorba fejtjük, úgy mint (46)-ban:

$$c_v = 3R \left\{ \frac{12}{x^3} \int_0^x \xi^3 e^{-\xi} (1 + e^{-\xi} + e^{-2\xi} + \dots) d\xi - \frac{3x}{e^x - 1} \right\}. \quad (51)$$

Az integrált mint két integrál különbségét fogjuk fel:

$$\int_0^x = \int_0^{\infty} - \int_x^{\infty}. \quad (52)$$

Az első 0-tól ∞ -ig terjedő integrál nem más, mint (48) szerint:

$$\psi = \frac{\pi^4}{15}. \quad (53)$$

A második integrál számára kapjuk:

$$\begin{aligned}\sum_{\varrho=1}^{\infty} \int_x^{\infty} \xi^3 e^{-\varrho \xi} d\xi &= \sum_{\varrho=1}^{\infty} \frac{1}{\varrho^4} \int_{\varrho x}^{\infty} \eta^3 e^{-\eta} d\eta = \\ &= - \sum_{\varrho=1}^{\infty} \frac{1}{\varrho^4} \{(\eta^3 + 3\eta^2 + 6\eta + 6)e^{-\eta}\}_{\varrho x}^{\infty}.\end{aligned}\quad (54)$$

A felső határon minden tag eltűnik, úgy hogy lesz:

$$\begin{aligned}\sum_{\varrho=1}^{\infty} \int_x^{\infty} \xi^3 e^{-\varrho \xi} d\xi &= \sum_{\varrho=1}^{\infty} \frac{e^{-\varrho x}}{\varrho^4} (\varrho^3 x^3 + 3\varrho^2 x^2 + 6\varrho x + 6) \\ &= \sum_{\varrho=1}^{\infty} x^4 e^{-\varrho x} \left(\frac{1}{\varrho x} + \frac{3}{\varrho^2 x^2} + \frac{6}{\varrho^3 x^3} + \frac{6}{\varrho^4 x^4} \right).\end{aligned}\quad (55)$$

A specifikus hő (52), (53), (55) tekintetbevételével lesz:

$$\begin{aligned}c_v &= 3R \left\{ \frac{4\pi^4}{5} \cdot \frac{1}{x^3} - \frac{3x}{e^x - 1} - \right. \\ &\quad \left. - 12x \sum_{\varrho=1}^{\infty} e^{-\varrho x} \left(\frac{1}{\varrho x} + \frac{3}{\varrho^2 x^2} + \frac{6}{\varrho^3 x^3} + \frac{6}{\varrho^4 x^4} \right) \right\}.\end{aligned}\quad (56)$$

A sorból az első tagok elegendő közelítést adnak.

A DEBYE-féle formula szerint a specifikus hő egyatomú szilárd testeknél csak $x = \frac{\theta}{T}$ -től függ. Tehát ha az abszolút temperatura helyett $\frac{T}{\theta}$ -t rakjuk fel az abszcisszatengelyre, minden testre ugyanazt a görbét kapjuk; ennyiben megegyezik a DEBYE-féle formula az EINSTEIN-féle elmélettel.

A karakterisztikus temperatura, θ , a test rugalmas állandóiból kiszámítható:

$$\begin{aligned}\theta &= \frac{h\nu_m}{k} = \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi v} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3} \right)^{-1/3} \\ &= \frac{h}{k} \left(\frac{9N}{4\pi v} \right)^{1/3} \left[\left(\frac{\varrho}{\lambda + 2\mu} \right)^{3/2} + 2 \left(\frac{\varrho}{\mu} \right)^{3/2} \right]^{-1/3}.\end{aligned}\quad (57)$$

Ez igen nevezetes eredmény, amelynek megegyezése a tapasztalattal azt mutatja, hogy a test hőmozgásaira is ugyanazok a rugalmassági állandók mérvadók, mint a makroszkopos mozgásokra.

Még azt akarjuk megjegyezni, hogy a maximális frequentia-nak megfelelő hullámhossz nagyságrendje az atomok távolának nagyságrendjével egyezik meg.

Definiáljunk egy a longitudinális és transzverzális hullámok

terjedési sebessége közti középsebességet c_k -t a következő egyenlettel:

$$\frac{3}{c_k^3} = \frac{1}{c_l^3} + \frac{2}{c_t^3}, \quad (58)$$

akkor a maximális frequentia lesz:

$$\nu_m^3 = \frac{3c_k^3 N}{4\pi v}, \quad (59)$$

ebből:

$$\frac{\nu_m}{c_k} = \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{N}{v} \right)^{1/3}, \quad (60)$$

és $\frac{c_k}{\nu_m} = \lambda_m$ a ν_m frequentiához tartozó középhullámhossz. $\frac{v}{N}$ az egy atomhoz tartozó térfogat, $\left(\frac{v}{N} \right)^{1/3}$ az atomok közepes távolsága.

(60) szerint tehát λ_m nagyságrendje megegyezik a közepes atomtávolság nagyságrendjével.

Bizonyos körülmények közt a ν_m frequentiájú rezgések optikailag is érvényesülnek. Így bizonyos binár sók NaCl , KBr stb. kristályai a RÖNTGEN-sugarakkal való kísérletek tanúságai szerint olyan térrácsot képeznek, melynél a szomszédos rácspontokban a fém és halogén váltakozva vannak elhelyezve. Ezek a vegyületek vizes oldataiban erősen disszociálódnak és a fém mint pozitív, a halogén mint negatív ion lép fel, úgy, hogy feltehetjük, hogy a kristályrács is ionokból van felépítve. Ha tehát egy ily kristályra elektromos hullámok esnek, azok a pozitív ionokra ellenkező irányú erőt fognak gyakorolni, mint a negatív ionokra, a pozitív ionok térrácsa eltolódik a negatív ionok által képezett rácshoz képest oly ritmusban, amely a beeső hullámok frequentiájának megfelel. Igen erős lesz ez az eltolódás, ha a beeső hullám frequentiája azoknak a rugalmas rezgések frequentiájának felel meg, melyeknél két szomszédos atom ellenkező irányban tolódik el, ez pedig éppen a ν_m , a maximális rugalmas rezgés frequentiája. Elvárható, hogy ilyen elektromos rezgések, melyek erős együttrezgésbe hozhatják a kristályrácsot, kiváló erősen reflektálódnak a kristályról. Ilyen erősen, szelektíve reflektálódó hullámokat rég ismernek és felhasználták az ultravörös hullámok elkülönítésére. Ezek az úgynevezett «maradék sugarak» («Reststrahlen»), melyek egy különféle hullámokat tartalmazó sugárnyalábból két egyenlő természetű kristálylemezen való többszöri reflexió után egyedül maradnak meg mérhető intenzitással. Az optikailag meghatározott frequentia jó megegyezésben van a hőtani, illetőleg a rugalmassági adatokból számított értékekkel.

8. §. Kiegészítések a szilárd testek elméletéhez: a telített gőz nyomása, a szilárd test állapotegyenlete.

A megelőző paragrafusban meghatároztuk a szilárd test rugalmas spektrumát és annak segítségével energiáját is. A rugalmas spektrum ismerete módot ad, hogy épígy a szabad energiát is meghatározhassuk, amiből a többi thermodynamikai függvény, mint az entrópia és az energia is, ismert módon következik.

A szabad energia számára talált általános kifejezés volt (II. fejezet 4. §. (3) egyenlet):

$$F = -kT \log \sum e^{-\frac{E_i}{kT}}. \quad (1)$$

N számú lineáris oszcillátor esetében E_i a rendszer energiája a fázistér i -ik tartományában:

$$E_i = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_N, \quad (2)$$

hol ε_i az i -ik oszcillátor energiája. Ez az energia egészszámú többszöröse az oszcillátor ν_i frekvenciájának megfelelő energiaquantumnak, $h\nu_i$ -nek:

$$\varepsilon_i = n_i \cdot h\nu_i + \varepsilon_{0i}, \quad (3)$$

hol n_i egész szám. Itt egy esetleges állandó belső energiát ε_{0i} -t is tekintetbe vettünk.

Az összeg a szabad energia kifejezésében (3) tekintetbevételével lesz:

$$\begin{aligned} Z &= \sum e^{-\frac{E_i}{kT}} = \sum_{n_1, n_2, \dots, n_N} e^{-\frac{1}{kT}(n_1 h\nu_1 + n_2 h\nu_2 + \dots + n_N h\nu_N) - \frac{E_0}{kT}} = \\ &= \sum_{n_1} e^{-n_1 \frac{h\nu_1}{kT}} \cdot \sum_{n_2} e^{-n_2 \frac{h\nu_2}{kT}} \dots \sum_{n_N} e^{-n_N \frac{h\nu_N}{kT}} \cdot e^{-\frac{E_0}{kT}}. \end{aligned} \quad (4)$$

Elvégezve az egyes összegezéseket, lesz:

$$Z = e^{-\frac{E_0}{kT}} \prod_{i=1}^N \frac{1}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}}, \quad (5)$$

és a szabad energia:

$$F = E_0 + kT \sum_{i=1}^N \log \left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}} \right). \quad (6)$$

Az összegezés az összes frekvenciákra kiterjesztendő. Az összegezés helyett integrációt írhatunk, tekintettel a frekvenciák igen nagy számára, melynél fogva egy kis intervallumra nagyszámú frekvencia esik.

A frekvenciák számára ν és $\nu + d\nu$ között találtuk (7. §. (33) egyenlet):

$$dN_\nu = \frac{9N}{\nu_m^3} \nu^2 d\nu. \quad (7)$$

Ezzel a szabad energia lesz:

$$F = E_0 + \frac{9kTN}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \nu^2 \log(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}}) d\nu. \quad (8)$$

Ismét bevezetve a

$$\xi = \frac{h\nu}{kT}, \quad x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu_m}{kT}$$

változókat, lesz:

$$F = E_0 + \frac{9NkT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi. \quad (9)$$

Specializáljuk (9) egyenletet magas és igen alacsony hőmérséklet eseteire.

Magas hőmérsékleten $T \gg \theta$, $x \ll 1$. Az integrandusban csak kis ξ értékeket kell tekintetbe venni:

$$\log(1 - e^{-\xi}) = \log(1 - 1 + \xi + \dots) \sim \log \xi, \quad (10)$$

$$\int_0^{\frac{\theta}{T}} \xi^2 \log \xi d\xi = \left[\frac{\xi^3}{3} \left(\log \xi - \frac{1}{3} \right) \right]_0^{\frac{\theta}{T}} = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta}{T} \right)^3 \log \left(\frac{\theta}{e^{1/3} T} \right), \quad (11)$$

a szabad energia lesz:

$$F = E_0 - 3NkT \log \left(\frac{e^{1/3} T}{\theta} \right). \quad (12)$$

Az entrópia és belső energia lesznek, ismeretes összefüggések szerint:

$$S = - \frac{\partial F}{\partial T} = 3Nk \log \left(\frac{e^{1/3} T}{\theta} \right), \quad (13)$$

$$E = E_0 + 3NkT. \quad (14)$$

Mély temperaturánál $T \ll \theta$, $x \gg 1$, az integrál felső határát végtelennek vehetjük: Parciális integráció alkalmazásával lesz:

$$\int_0^{\infty} \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi = \left[\frac{\xi^3}{3} \log(1 - e^{-\xi}) \right]_0^{\infty} - \frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 e^{-\xi}}{1 - e^{-\xi}} d\xi. \quad (15)$$

Az első tag jobboldalt a határokon eltűnik. A második tag pedig a 7. §. (45) és (48) egyenletének tekintetbevételével lesz:

$$-\frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 e^{-\xi}}{1 - e^{-\xi}} d\xi = -\frac{1}{3} \int_0^{\infty} \frac{\xi^3 d\xi}{e^{\xi} - 1} = -\frac{1}{3} \cdot \frac{\pi^4}{15} = -\frac{\pi^4}{45}. \quad (16)$$

A szabad energia tehát lesz:

$$F_0 = E_0 - \frac{\pi^4 NkT^4}{5\theta^3}. \quad (17)$$

Az entrópia lesz:

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = \frac{4\pi^4 NkT^3}{5\theta^3}. \quad (18)$$

A homogén szilárd test entrópiája az abszolút nulla foknál úgy tűnik el, mint a temperatura harmadik hatványa.

A belső energia lesz:

$$E = E_0 + \frac{3\pi^4 NkT^4}{5\theta^3}. \quad (19)$$

A quantumelmélet az entrópia abszolút értékének meghatározását engedi meg. A klasszikus thermodynamikában az entrópiát egy differenciálegyenlet definiálja és így egy önkényes additív állandó határozatlanul marad. A klasszikus statisztikai mechanikában ez a határozatlanság szintén kifejezésre jut azáltal, hogy a valószínűség elemi tartománya önkényes. A quantumelméletben tűnik csak el ez az önkény, mert itt a rendszerek csak bizonyos diszkrét állapotokban maradhatnak meg és így a fázistér e diszkrét tartományai azok, amik elemi tartományokul kínálkoznak. A lineáris oszcillátor esetében a fázistérnek csak bizonyos ellipszisein foglalhatnak helyet az oszcillátorok, az már csupán egyéni felfogás dolga, hogy csak az ellipsziseket tekintsük ily elemi tartományoknak, vagy a két ellipszis által határolt h nagyságú tartományt és egyben kikötjük, hogy minden ily tartománynak csak határán lehet oszcillátor. PLANCK azt a lehetőséget is tekintetbe vette, hogy a rendszerek egyenletesen oszlanak el a gyűrűalakú elemi tartományban, de ez a felfogás főképp a spektroszkópia tényeire való tekintettel nem bizonyult

alkalmasnak. PLANCK¹ tetszésszerű mechanikai rendszerek esetében, melyeket n általános koordináta és n impulzus határoz meg, a fázistér elemi tartományait úgy határozza meg, hogy azok nagysága:

$$H = \int \dots \int dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n = h^n. \quad (20)$$

Ezért egyatomú gáz esetében, hol egy molekula helyzetét három koordináta határozza meg, az elemi tartomány térfogata h^3 . Ha egyszersmindenkorra az elemi tartományt (20) szerint választjuk, az entrópia értéke egyértelműen meg van határozva.

A klasszikus thermodynamikában az entrópia additív állandójának a szabad energiában a temperaturának egy határozatlan lineáris függvénye felel meg; a quantumelméletben persze ez a határozatlanság is elesik.

A szabad energia kifejezése ideális gázok esetében lesz (II. fejezet, 4. §., 6. egyenlet), ha az elemi tartomány számára h^3 -t írunk:

$$F = -kNT \log \left\{ \frac{ev}{h^3 N} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} + N\varepsilon_0. \quad (21)$$

A szabad energia abszolút értékének ismeretével meghatározhatjuk az egyensúly feltételeit akkor, ha egy szilárd test saját gőzével van thermodynamikai egyensúlyban.

A thermodynamika szerint az egyensúly feltétele, hogy az

$$F + pv$$

függvény, hol p a nyomás és v a specifikus térfogat, a szilárd és gázalakú fázisban megegyeznek. Ha tehát vesszövel jelöljük a szilárd fázisra vonatkozó mennyiségeket, akkor lesz:

$$F' + pv' = F + pv. \quad (22)$$

Osszuk el az egyenletet az abszolút hőmérséklettel és helyettesítsük be F értékét (21)-ből:

$$kN \log \left\{ \frac{ev}{h^3 N} (2\pi mkT)^{3/2} \right\} - \frac{N\varepsilon_0 - F'}{T} = \frac{p}{T} (v - v'). \quad (23)$$

Alacsony hőmérsékleten (17) szerint, ha a temperatura magasabb hatványaitól eltekinthetünk:

$$F' = E_0 - \frac{\pi^4 NkT^4}{5\theta^3} \sim E_0 = N\varepsilon'_0, \quad (24)$$

¹ M. PLANCK: Verh. d. deutsch. Phys. Ges. 17. p. 407. és 438. 1915.

a szilárd fázis energiája az abszolút nullafokon. A baloldali második tag számlálója (23)-ban:

$$N\varepsilon_0 - F' = N(\varepsilon - \varepsilon'_0) = N\lambda, \quad (25)$$

hol λ az egy molekula energiájának különbsége gázállapotban és szilárd állapotban, tehát az elpárolgásra szükséges energia, a «szublimáció hője».

A v térfogat számára a gáztörvény szerint fennáll:

$$v = \frac{kNT}{p}. \quad (26)$$

A v' -t, a szilárd fázis térfogatát elhanyagolhatjuk a gázfázis térfogata mellett. Ezeket tekintetbe véve (23) egyenletünk N -nel való osztás után a következő alakot veszi fel:

$$k \log \left\{ \frac{ekT}{h^3 p} (2m\pi kT)^{3/2} \right\} - \frac{\lambda_0}{T} = k. \quad (27)$$

Ebből kifejezhetjük a szilárd fázissal egyensúlyban levő gőz nyomását:

$$\log p = -\frac{\lambda_0}{kT} + \log \left\{ \left(\frac{2\pi m}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \right\}. \quad (28)$$

Ez az egyenlet a szilárd fázissal egyensúlyban levő, azaz telített gőz nyomását az abszolút nullafok környezetében, mint a temperatura függvényét megadja, ha a szublimáció hőjét az abszolút nullafok közelében megadjuk. A szublimáció hője energiámértékben pro molekula λ_0 . Ezt az egyenletet alacsony hőmérsékleten végzett gondos mérések a vizsgált anyagoknál, így higany, argon és hydrogen esetében, igazolták.

A szabad energiának (10) alatti kifejezése kiindulási pontul szolgálhat a szilárd testek állapotegyenletének meghatározására, ha alapfeltevéseinket kissé módosítjuk. Ugyanis, mint DEBYE¹ kimutatta, nem kapunk thermikus kiterjedést, ha arra a feltevésre szorítkozunk, hogy a részek szigorúan harmonikus rezgéseket végeznek. Ekkor ugyanis növekvő hőmérséklettel növekszik ugyan a rezgések amplitudója, de a nyugalmi helyzet nem tolódik el. Ezért fel kell venni a részecskékre ható erők kifejezésében a lineárisnál magasabb tagokat is, úgyhogy a mozgásegyenletek ily alakúak lesznek:

¹ P. DEBYE: Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität. Leipzig, 1914. p. 39.

R. ORTVAY: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15. p. 773. 1913.

$$m\ddot{x} = -k^2x - fx^2 + \dots = -\frac{d\Phi}{dx}, \quad (29)$$

hol a potenciális energia:

$$\Phi = +\frac{1}{2}k^2x^2 + \frac{f}{3}x^3 + \dots \quad (30)$$

négyzetesnél magasabb tagokat tartalmaz.

Igen kis elongációnál, midőn (29)-ben a lineáris tagok elegendőek, tehát harmonikus oscillátor esetében:

$$x = A \cos(\omega t - a), \quad (31)$$

hol:

$$\omega = 2\pi\nu = \frac{k}{\sqrt{m}}, \quad (32)$$

a rezgések száma 2π másodperc alatt.

Egy második közelítést kapunk, ha x (31) alatti értékét az fx^2 tagba behelyettesítjük és az így nyert egyenletből határozzuk meg x -et:

$$m\ddot{x} + k^2x = -fA^2 \cos^2(\omega t - a) = -\frac{fA^2}{2} - \frac{fA^2}{2} \cos 2(\omega t - a). \quad (33)$$

Ebből x számára kapjuk második közelítésnek:

$$x = A \cos(\omega t - a) - \frac{fA^2}{2k^2} + \frac{fA^2}{6k^2} \cos 2(\omega t - a). \quad (34)$$

Az elongáció x középvértéke lesz:

$$\bar{x} = -\frac{fA^2}{2k^2}. \quad (35)$$

Másrészt a kinetikus és potenciális energia összegének középvértéke, az f^2 -es tagok elhanyagolásával:

$$\bar{E} = \frac{1}{2} k^2 A^2. \quad (36)$$

A közepes elongáció lesz:

$$\bar{x} = -\frac{f}{k^4} \bar{E}, \quad (37)$$

tehát arányos az energiával. Ez megfelel GRÜNEISEN tételének, mely szerint egyatomú fémeknél a thermikus kiterjedés arányos a belső energiával. Azt is mutatja egyenletünk, hogy e belső energia arányos f -fel, az erők kifejezésében a nem lineáris tag együtthatójával.

A (34) egyenlet azt is mutatja, hogy a ν frequentia mellett egy 2ν frequentia is fellép, tehát a rugalmas spektrum módosul.

Ezek előrebocsátása után röviden vázolni fogjuk, hogyan juthatunk el a szilárd test állapotegyenletéhez.

Gázoknál és folyadékoknál az állapotegyenlet a nyomás, specifikus térfogat és temperatura közt állapít meg egy összefüggést, mert a három változó közül kettő elégséges a test állapotának meghatározására. Szilárd test állapota nem határozható meg így egyszerűen, már az alakváltozás meghatározására egy kis térfogatelemben hat mennyiségre, az úgynevezett deformációmennyiségekre van szükségünk, amint az a rugalmasság tanából ismeretes. Éppígy a nyomás helyébe a hat rugalmas feszültség lép.

Ha a deformációmennyiségeket szokás szerint:

$$x_x, y_y, z_z, y_z, z_x, x_y\text{-el,}$$

a feszültségeket:

$$X_x, Y_y, Z_z, Y_z, Z_x, X_y\text{-el}$$

jelöljük, a gázok állapotegyenletének az a hat egyenlet fog megfelelni, amely a feszültségeket, mint a deformációmennyiségek és a temperatura függvényét fejezi ki. Ezek az összefüggések a rugalmasság tana szerint a következőképp fejezhetők ki:

$$\begin{aligned} X_x &= \frac{\partial F}{\partial x_x}, & Y_z &= \frac{\partial F}{\partial y_z}, \\ Y_y &= \frac{\partial F}{\partial y_y}, & Z_x &= \frac{\partial F}{\partial z_x}, \\ Z_z &= \frac{\partial F}{\partial z_z}, & X_y &= \frac{\partial F}{\partial x_y}. \end{aligned} \quad (38)$$

A szabad energia kifejezésében:

$$F = E_0 + \frac{9NkT^4}{\theta^3} \int_0^{\frac{\theta}{T}} \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi, \quad (39)$$

az E_0 energia csupán a deformációmennyiségektől függ, de független a temperaturától. Ez egy homogén másodfokú függvénye a deformáció mennyiségeinek, mely izotrop közeg esetében, mint ismeretes, a következő alakú:

$$2E_0 = \lambda_0 (x_x + y_y + z_z)^2 + 2\mu_0 \{x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2}(y_z^2 + z_x^2 + x_y^2)\}, \quad (40)$$

hol λ_0 és μ_0 a rugalmas állandók az abszolút nullafok közelében.

Az integrál felső határa (39)-ben $x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu_m}{kT}$. Ez, abban az esetben, ha tekintetbe vesszük, hogy a deformációnál az elmozdulás magasabb hatványaival arányos erők lépnek fel, általában függni fog a deformációtól. Ezért sorba fejtjük a deformációmennyiségek hatványai szerint. Izotrop testeknél a deformációmennyiségeket nem fogja ez a sor külön tartalmazni, hanem csak ama kombinációit ezeknek, melyek orthogonális koordinátatranszformációval szemben invariánsak és melyek a potenciális energia (40) kifejezésében szerepeltek. E sor lesz bezárólag a quadratikusan tagok tekintetbevételével:

$$x = x_0 \left\{ 1 + a(x_x + y_y + z_z) + \frac{1}{2}\beta(x_x + y_y + z_z)^2 + \gamma[x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2}(y_x^2 + z_x^2 + x_y^2)] \right\} \quad (41)$$

A szabad energia kifejezésébe beírva $\frac{\theta}{T}$ helyébe x -et, az lesz:

$$F = E_0 + \frac{9NkT}{x^3} \int_0^x \xi^2 \log(1 - e^{-\xi}) d\xi = E_0 + 9NkT\Phi(x). \quad (42)$$

Fejtsük ki $\Phi(x)$ -t az x_0 környezetében TAYLOR-sorba:

$$\Phi(x) = \Phi(x_0) + (x - x_0) \Phi'(x_0) + \frac{1}{2}(x - x_0)^2 \Phi''(x_0) \quad (43)$$

és helyettesítsük $x - x_0$ értéket (41)-ből be; rendezés után kapjuk a következő alakot:

$$\begin{aligned} \Phi(x) = & \Phi(x_0) + ax_0 \Phi'(x_0)(x_x + y_y + z_z) + \\ & + \left\{ \frac{a^2}{2} x_0^2 \Phi''(x_0) + \frac{\beta}{2} x_0 \Phi'(x_0) \right\} (x_x + y_y + z_z)^2 + \\ & + \gamma x_0 \Phi'(x_0) [x_x^2 + y_y^2 + z_z^2 + \frac{1}{2}(y_x^2 + z_x^2 + x_y^2)]. \end{aligned} \quad (44)$$

A szabad energia (42) alatti kifejezésébe beírva E_0 számára (40) és $\Phi(x)$ számára (44)-ben megadott kifejezést, a szabad energiát, mint a deformációmennyiségek explicit kifejezését kapjuk meg, melyben a legmagasabb tagok másodfokúak a deformációmennyiségekben. Az együtthatók $\Phi(\nu_0)$, $\Phi'(\nu_0)$, $\Phi''(\nu_0)$ megadott temperatura-függvények.

F ez értéket a (38) egyenletekbe behelyettesítve az explicit állapotegyenleteket kapjuk meg, melynek részletes kifejtésétől eltekintünk. Az így nyert egyenletek a feszültségeket mint a deformációmennyiségek lineáris függvényeit fejezik ki, hol az együtthatók a temperatura megadott függvényei. Semmi nehézséget nem okoz ezt a tárgyalást kristályos közegekre is ki-

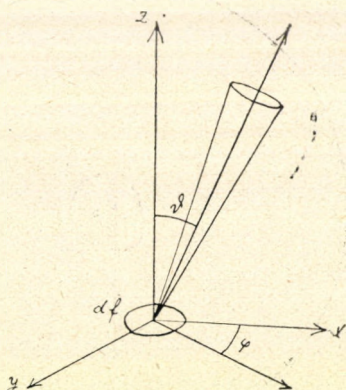
terjeszteni. Azonban míg a szilárd testnek az utolsó három paragrafusban megadott tárgyalási módja igen alkalmas arra, hogy a szilárd testek néhány thermikus sajátosságának egyes jellemző tulajdonságairól számot adjon, nem alkalmas arra, hogy a szilárd testek szisztematikus elméletét segélyükkel felépítsük. Ez a módszer, melyet itt alkalmaztunk és mely a fenomenologia és atomisztika szempontjait kombinálva használja, szükségképen csak provizórius egy tisztán atomisztikus módszerrel szemben. Az utóbbi években a tiszta atomisztikus módszerek is igen kifejlődtek és jelentős eredményeket képesek felmutatni, de tárgyalásuk jelentékeny formula-apparátust igényel, aminek kifejtése csak speciális művek feladata lehet. BORN-nak már idézett műve tájékoztat a szilárd testek atomisztikus elméletéről.¹

9. §. A fekete test sugárzása.

1. A fekete sugárzás problémája.

A sugárzás elméletében «abszolút fekete» testnek egy olyan testet neveznek, mely minden reaeső sugárzást elnyel. Egy ilyen testet megvalósíthatunk egy üreg által, amelyen kis nyílás van és melynek falai tetszésszerűen, de nem átlátszó anyagból állanak. A nyílásba jutó bármely sugár az üregben számos reflexiót szenved, míg annak egy része ismét az üreg nyílásához jut vissza. A sok reflexió és vele kapcsolatos abszorpció folytán a kilépő sugár intenzitása annál inkább közeledik a zérus felé, minél kisebb a lyuk az üreghez képest. Az így előállított test elnyel az üreg nyílásába eső minden sugarat, tekintet nélkül a fal anyagi minőségére, tehát megfelel a fekete test fenti meghatározásának.

Másrészt az üreg falai kibocsátanak egy sugárzást, amelyről már KIRCHHOFF óta ismeretes volt, hogy thermodynamikai egyensúly esetében csak a fekete test hőmérsékletétől függ. Ez a fekete sugárzás tanulmányozása képezte a quantumelmélet kiindulási pontját és azért nem mel-



49. ábra.

¹ Újabb rövid összefoglalás:

M. BORN: Probleme der Atomdynamik. Berlin, 1926. (SPRINGER.)

lőzhetjük tárgyalását, bár azóta közvetlenebb kiindulási pont kínálkozott az elmélet bevezetésére.

A sugárzás jellemzésére, mely egy teret betölt, úgy járunk el, hogy megadjuk azt az energiát, melyet egy df felületelemen dt idő alatt azok a sugarak visznek át, melyek frekvenciája ν és $\nu + d\nu$ közt van, úgy, hogy e sugarak iránya egy $d\Omega$ nyílású kúpban fekszik, mely kúpnak «tengelye» a felület normálisával ϑ szöget képez és φ azimutttal bír.

Ez az energia, ha csak nem polározott sugarakat veszünk tekintetbe, lesz:

$$2R_r \cos \vartheta df d\Omega dt d\nu, \quad (1)$$

hol a kúp nyílása (a kúpszög) polárkoordináták bevezetésével lesz:

$$d\Omega = \sin \vartheta d\vartheta d\varphi. \quad (2)$$

R_r -t a ν frekvenciájú sugárzás specifikus intenzitásának nevezzük; ez függ az iránytól és a felületelem helyzetétől.

A specifikus intenzitáson kívül a sugárzást jellemezhetjük az üreg térfogategységének energiája, azaz az energiasűrűség által.

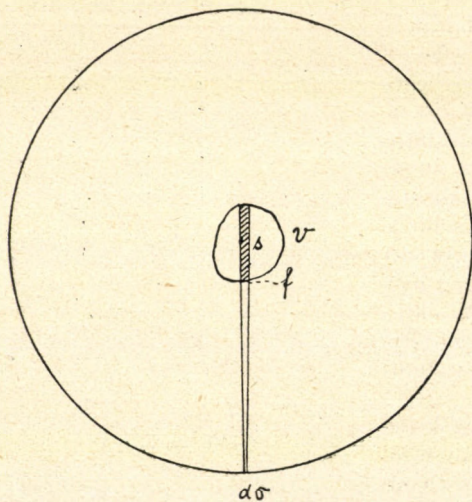
Ha $u_\nu d\nu$ jelenti a térfogategységben a ν és $\nu + d\nu$ intervallumban levő sugarak energiáját, akkor összefüggést állapíthatunk

meg az u_ν specifikus energiasűrűség és R_ν a sugárzás a specifikus intenzitása közt.

Ez összefüggés megállapítása céljából gondoljunk egy kis v térfogatelemre. Ennek energiartalmát a sugárzás intenzitásával kifejezhetjük, ha az összes sugarakat tekintetbe vesszük, melyek benne keresztelkednek. Ha a v térfogatelemet egy, méreteihez képest nagy r sugarú gömbbel vesszük körül, akkor minden sugarat megkapunk, mégpedig mindegyiket egyszer és csakis egyszer,

ha e gömbfelület pontjaiból kiinduló sugarakat vesszük tekintetbe.

A gömbfelület egyik kis $d\sigma$ felületeleméből $d\Omega$ nyílással



50. ábra.

kiinduló sugárnyaláb a v térfogathból kimetsz egy f keresztmetszetű, s hosszúságú hasábot, melynek térfogata sf . Ha c a fény sebessége, akkor $\frac{s}{c} = \tau$ időre van a fénynek szüksége, míg a hasábot befutja. Ezalatt a sugárnyalábban egy keresztmetszeten áthaladó energia, mivel a sugár kúpjának nyílása $d\Omega = \frac{f}{r^2}$ és $\vartheta=0$, lesz:

$$2\mathfrak{R}_r d\sigma \cdot \frac{f}{r^2} \frac{s}{c} dv. \quad (3)$$

Összegezve az összes elemi sugárnyalábokra, melyek $d\sigma$ -ból indulnak ki és v -t metszik:

$$2\mathfrak{R}_r \frac{d\sigma}{r^2 c} \sum f \cdot s \cdot dv = 2\mathfrak{R}_r dv \cdot \frac{d\sigma}{r^2 c} \cdot v, \quad (4)$$

mivel

$$\sum f \cdot s = v. \quad (5)$$

Végre összegezzük a gömb összes $d\sigma$ felületelemeire, mikor tekintetbe véve, hogy

$$d\Omega' = \frac{d\sigma}{r^2}, \quad (6)$$

egy elemi térszög, kapjuk:

$$v \cdot u_r dv = \frac{v}{c} \int 2\mathfrak{R}_r dv \cdot d\Omega'. \quad (7)$$

Ha \mathfrak{R}_r az iránytól független, elvégezhetjük az integrációt:

$$u_r = \frac{8\pi\mathfrak{R}_r}{c}. \quad (8)$$

A thermodynamika főtételeinek alkalmazása a sugárzásra, mely thermodynamikai egyensúlykor egy üregben jelen van, néhány általános megállapításra vezetett, mikor a sugárzásnak csak az elektrodinamikából ismert, a MAXWELL-féle alapegyenletekből levezethető sajátságát, a sugárzás nyomását használták fel.

Így megállapították, hogy \mathfrak{R}_r , illetőleg u_r a frequentián kívül csakis a temperatura függvénye.

Megállapították, hogy az integrális energiasűrűség, azaz:

$$u = \int_0^\infty u_r dv, \quad (9)$$

a temperatura negyedik hatványával arányos:

$$u = a \cdot T^4, \quad (10)$$

hol

$$a = 7,64 \cdot 10^{-15} \frac{\text{erg}}{\text{cm}^3 \cdot \text{grad}^4}. \quad (11)$$

Ezt a törvényt STEFAN-BOLTZMANN-féle törvénynek nevezik.

Egy másik törvény a WIEN-féle eltolódási törvény, mely az energiasűrűségnek, mint a temperatura és frequentia függvényének, általános alakját állapítja meg a következőképpen:

$$u_\nu = \frac{\nu^3}{c^3} F\left(\frac{T}{\nu}\right), \quad (12)$$

illetőleg

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^3}{c^2} F_1\left(\frac{T}{\nu}\right). \quad (13)$$

A (12), illetőleg (13) egyenletek alakjából következik, hogy, ha egy bizonyos T_1 temperaturánál a specifikus energiasűrűség maximuma egy ν_1 frequentiánál van, akkor egy T_2 temperaturánál egy oly ν_2 frequentiánál van a maximum, hogy a következő egyenlet áll fenn:

$$\frac{\nu_1}{T_1} = \frac{\nu_2}{T_2}. \quad (14)$$

Ha $T_2 > T_1$, akkor $\nu_2 > \nu_1$, azaz a maximum növekvő temperatúrával a magasabb frequentia irányában tolódik el. Innen ered az eltolódási törvény neve is.

A sugárzási törvény teljes ismeretéhez az F függvény meghatározására van szükségünk. Azonban e függvény meghatározására a thermodynamika főtételei és a sugárzás néhány általános tulajdonságának ismerete nem elégséges. Az elektronelmélet és a klasszikus statisztikai mechanika alkalmazása pedig egy oly alakhoz vezet, mely csak magas hőmérséklet és kis frequentia, azaz kis $\frac{\nu}{T}$ esetében van a tapasztalattal jó megegyezésben. Ez az úgynevezett RAYLEIGH-féle sugárzási törvény, mely szerint:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} kT, \quad \text{illetőleg} \quad u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (15)$$

Nagy frequentiaíknál e törvény kiálló ellentétben van a tapasztalattal, mert szerinte volna:

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \mathfrak{R}_\nu = \infty, \quad (16)$$

holott a tapasztalat szerint: E

$$\lim_{\nu \rightarrow \infty} \mathfrak{R}_\nu = 0. \quad (17)$$

PLANCK épen a sugárzás törvényének megállapítására állította fel a quantumelméletet, melynek segítségével a tapasztalattal igen jó megegyezésben az energiasűrűsége a következő törvényt állapította meg:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{kT} - 1}, \quad (18)$$

melyben csupa univerzális állandó: h , k , c szerepel.

A PLANCK-féle törvény magában foglalja úgy a WIEN-féle törvényt, mint a STEFAN-BOLTZMANN-féle törvényt is. Ugyanis az integrális energiasűrűség számára kapjuk belőle:

$$\begin{aligned} u &= \int_0^\infty u_\nu d\nu = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi h}{c^3} \int_0^\infty (e^{-\frac{h\nu}{kT}} + e^{-2\frac{h\nu}{kT}} + \dots) \nu^3 d\nu \\ &= \frac{48\pi h}{c^3} \left(\frac{kT}{h} \right)^4 \frac{\pi^4}{90} = aT^4, \end{aligned} \quad (19)$$

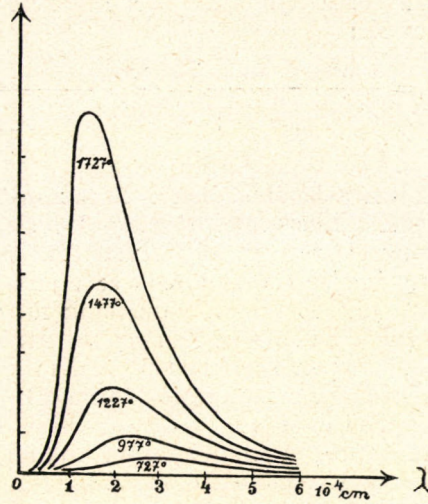
megegyezésben a STEFAN-BOLTZMANN-féle törvénnyel, sőt a törvény állandója, az a , a k és h univerzális állandókkal van kifejezve.

A $\frac{\nu}{T}$ nagy értékeinél, azaz nagy frequentia és alacsony hőmérséklet esetében a PLANCK-féle törvényben a nevezőben a -1 -et elhagyhatjuk az exponenciális mellett és a következő kifejezést kapjuk (WIEN-féle sugárzási törvény):

$$u_\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (20)$$

ami $\frac{\nu}{T} \gg 1$ esetében a tapasztalattal jó megegyezésben van.

A másik határesetben, ha $\frac{\nu}{T} \ll 1$, azaz kis frequentia, ma-



51. ábra.

gas hőmérséklet esetében a PLANCK-féle formula nevezőjét hatványisorba fejthetjük és a négyzetes és magasabb tagokat elhagyhatjuk:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots - 1} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT. \quad (21)$$

Ebben a határesetben a RAYLEIGH-féle törvény áll fenn.

A PLANCK-féle törvény levezetésénél úgy fogunk eljárni, hogy először egy oly levezetést fogunk követni, mely közvetlen analógiáját képezi annak az eljárásnak, mellyel a rugalmas szilárd test energiáját határoztuk meg a DEBYE-féle eljárás szerint, azzal a különbséggel, hogy az itt követendő eljárás nem tekinthető csupán közelítésnek, hanem egészen szigorúan érvényesnek.

Azután e paragrafus harmadik részében EINSTEIN levezetését fogjuk ismertetni és egyszersmind kimutatjuk, hogy a klasszikus statisztikai mechanika igen általános feltevések mellett mindig csak a RAYLEIGH-féle sugárzási törvényhez vezet.

Végre a következő paragrafusban is vissza fogunk térni a PLANCK-féle törvényre, hogy a quantumelméletnek egy újabb speciális felfogása, az úgynevezett «fényquantumok» elmélete szempontjából való értelmezésére kitérhessünk.

2. A Planck-féle törvény levezetése materiális oszcillátorok igénybevétele nélkül.

Az itt követendő eljárásnak megvan az az előnye, hogy minden speciális fénykibocsátó és abszorbeáló rendszer igénybevétele nélkül jut el a sugárzás törvényéhez. Ez azért is előnyös, mert amint a fekete sugárzás teljesen független az üreg falának speciális anyagi sajátságaitól, úgy ez az eljárás is csupán a sugárzás sajátosságait veszi tekintetbe.

Másképp azonban az a hátránya is megvan, hogy nem enged betekintést abba, hogy hogyan jön létre a fekete sugárzásnak megfelelő energiaeloszlás.

Egy üregben levő sugárzás felfogható mint különböző, egymást keresztező hullámok összetétele. De felfogható egészen általánosan, mint álló rezgések összetétele is.

Ha feltesszük, hogy ez álló rezgések energiája az illető rezgés frekvenciájához, ν -hez tartozó energiaquantum $h\nu$ egészszámu többszöröse lehet csupán, akkor a thermodynamikai egyensúlynak ezeknek az energiaquantumoknak legvalószínűbb eloszlása fog megfelelni, ami éppen a PLANCK-féle formulát fogja szolgáltatni.

A legfontosabb probléma itt is, mint a rugalmas szilárd

testnél, az üreg saját rezgéseinek meghatározása. Attól a néhány kis frekventiától, melyhez tartozó hullámhossz az üreg méreteivel egyenlő nagyságrendű és melyek az összenergia meghatározására úgy sem mérvadók, eltekinthetünk, a sokkal nagyobb számú magasabb frekventiák eloszlása pedig az üreg alakjától assymptotikusan független.¹ Ezért az üreg alakját tetszésszerint, alkalmasan választhatjuk meg. Legyen ez egy l élhosszúságú kocka, melynek falai tökéletesen reflektáljanak minden rájuk eső sugarat.

Az üreg belsejében legyen légüres tér. E feltevések mellett az üregben az elektromos és mágneses térintenzitásra fennállnak a MAXWELL-féle egyenletek:

$$\begin{aligned}\operatorname{rot} \mathfrak{H} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial t}, \\ \operatorname{rot} \mathfrak{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial t}, \\ \operatorname{div} \mathfrak{E} &= 0, \\ \operatorname{div} \mathfrak{H} &= 0.\end{aligned}\tag{1}$$

Épígy fennállanak a téregyenletekből következő hullámeqyenletek az elektromos és mágneses térintenzitás minden komponensére:

$$\begin{aligned}\Delta \mathfrak{E} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{E}}{\partial t^2} \\ \Delta \mathfrak{H} &= \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{H}}{\partial t^2}.\end{aligned}\tag{2}$$

A teljes tükrözés az elektromágneses elmélet szerint akkor áll be egy közeg határfelületén, ha annak vezetőképessége végtelen. Ebben az esetben a vezetőben bármily potenciálkülönbség azonnal kiegyenlítődik, azaz az elektromos térintenzitás tangenciális komponense mindig zérus. Az alapegyenletekből következik, hogy a mágneses térintenzitás normális komponense tűnik el.

Ha a koordinátatengelyeket a kockának egy csücsába összefutó éleibe helyezzük, a határfeltételek lesznek:

$$\begin{aligned}x &= \begin{cases} l \\ 0 \end{cases} \text{ lapokon: } \mathfrak{E}_y = \mathfrak{E}_z = 0, \mathfrak{H}_x = 0, \\ y &= \begin{cases} l \\ 0 \end{cases} \text{ lapokon: } \mathfrak{E}_z = \mathfrak{E}_x = 0, \mathfrak{H}_y = 0, \\ z &= \begin{cases} l \\ 0 \end{cases} \text{ lapokon: } \mathfrak{E}_x = \mathfrak{E}_y = 0, \mathfrak{H}_z = 0.\end{aligned}\tag{3}$$

¹ Szigorú bizonyítását lásd: H. WEYL. Crelles Journ. 141. p. 163. 1912.

A MAXWELL-féle egyenleteket és a határfeltételeket kielégíti a következő partikuláris megoldás:

$$\begin{aligned}
 \mathfrak{E}_x &= \cos \frac{a\pi x}{l} \sin \frac{b\pi y}{l} \sin \frac{c\pi z}{l} (e_1 \cos \omega t + e'_1 \sin \omega t), \\
 \mathfrak{E}_y &= \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \sin \frac{c\pi z}{l} (e_2 \cos \omega t + e'_2 \sin \omega t), \\
 \mathfrak{E}_z &= \sin \frac{a\pi x}{l} \sin \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} (e_3 \cos \omega t + e'_3 \sin \omega t), \\
 \mathfrak{H}_x &= \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} (h_1 \sin \omega t - h'_1 \cos \omega t), \\
 \mathfrak{H}_y &= \cos \frac{a\pi x}{l} \sin \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} (h_2 \sin \omega t - h'_2 \cos \omega t), \\
 \mathfrak{H}_z &= \cos \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \sin \frac{c\pi z}{l} (h_3 \sin \omega t - h'_3 \cos \omega t).
 \end{aligned} \tag{4}$$

Itt a, b, c tetszősszerinti pozitív egész számok és $\omega = 2\pi\nu$. Ilyen partikuláris megoldásokat tetszősszerinti állandókkal szorozva és az összes a, b, c értékekre összegezve, az elektromos és mágneses térnek minden a kockában lehetséges eloszlását előállíthatjuk.

A megoldás tizenkét állandót ($e_1, e'_1, \dots, h_3, h'_3$) tartalmaz, melyek azonban nem mind függetlenek egymástól. Ha ugyanis az elektromos térintenzitás komponenseit behelyettesítjük a

$$\operatorname{div} \mathfrak{E} = \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial z} = 0 \tag{5}$$

egyenletbe, a következő feltételi egyenletet kapjuk:

$$\begin{aligned}
 &\left\{ \frac{\pi}{l} (ae_1 + be_2 + ce_3) \cos \omega t + \right. \\
 &\left. + \frac{\pi}{l} (ae'_1 + be'_2 + ce'_3) \sin \omega t \right\} \sin \frac{a\pi x}{l} \sin \frac{b\pi y}{l} \sin \frac{c\pi z}{l} = 0.
 \end{aligned} \tag{6}$$

Ez az egyenlet csakis úgy állhat fenn x, y, z, t minden értékénél, ha a két zárójeles kifejezés külön-külön eltűnik, azaz, ha:

$$\begin{aligned}
 ae_1 + be_2 + ce_3 &= 0, \\
 ae'_1 + be'_2 + ce'_3 &= 0.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Ha n -nel jelöljük azt a vektort, melynek komponensei a, b, c , és E , illetőleg E' azok a vektorok, melyek komponensei e_1, e_2, e_3 ,

illetőleg e'_1, e'_2, e'_3 , akkor az n vektorral való skaláris szorzatuk (7) egyenlet szerint eltűnik, az n merőleges E -re és E' -re:

$$(n, E) = 0; (n, E') = 0. \quad (8)$$

Épígy kapjuk $\operatorname{div} \mathfrak{E} = 0$ feltételből a $H(h_1, h_2, h_3)$ és $H(h'_1, h'_2, h'_3)$ vektorok bevezetésével:

$$\begin{aligned} ah_1 + bh_2 + ch_3 &= 0, \\ ah'_1 + bh'_2 + ch'_3 &= 0; \end{aligned} \quad (9)$$

azaz:

$$(n, H) = 0, \quad (n, H') = 0 \quad (10)$$

egyenleteket, melyek szerint n a H és H' vektorokra is merőleges.

A hullámegyenlet (2) újabb relációt szolgáltat:

$$-(a^2 + b^2 + c^2) \frac{\pi^2}{l^2} = -\frac{\omega^2}{c^2} = -\frac{(2\pi\nu)^2}{c^2}, \quad (11)$$

azaz:

$$n^2 = a^2 + b^2 + c^2 = \frac{4\nu^2 l^2}{c^2}, \quad (12)$$

amiből ν számára kapjuk:

$$\nu = \frac{c}{2l} \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} = \frac{c}{2l} |n|. \quad (13)$$

A MAXWELL-féle egyenletek is további relációkat szolgáltatnak. Így a

$$\operatorname{rot}_x \mathfrak{E} = \frac{\partial \mathfrak{E}_z}{\partial y} - \frac{\partial \mathfrak{E}_y}{\partial z} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathfrak{E}_x}{\partial t} \quad (14)$$

egyenletből kapjuk helyettesítés után:

$$\begin{aligned} \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} \left\{ (be_3 - ce_2) \frac{\pi}{l} \cos \omega t + (be'_3 - ce'_2) \frac{\pi}{l} \sin \omega t \right\} = \\ = -\frac{1}{c} \sin \frac{a\pi x}{l} \cos \frac{b\pi y}{l} \cos \frac{c\pi z}{l} \{ \omega h_1 \cos \omega t + \omega h'_1 \sin \omega t \}. \end{aligned} \quad (15)$$

Ez az egyenlet a koordináták és az idő minden értékénél csak úgy állhat fenn, ha a koordinátafüggvények és az időfüggvények együtthatói a bal- és jobboldalon megegyeznek. Ezért kapjuk, ha ω helyébe $2\pi\nu$ -t írunk:

$$\frac{2\nu}{c} h_1 = \frac{1}{l} (ce_2 - be_3),$$

$$\frac{2\nu}{c} h'_1 = \frac{1}{l} (ce'_2 - be'_3); \quad (16)$$

stb., azaz:

$$\frac{2\nu l}{c} H = [E, n];$$

$$\frac{2\nu l}{c} H' = [E', n]. \quad (17)$$

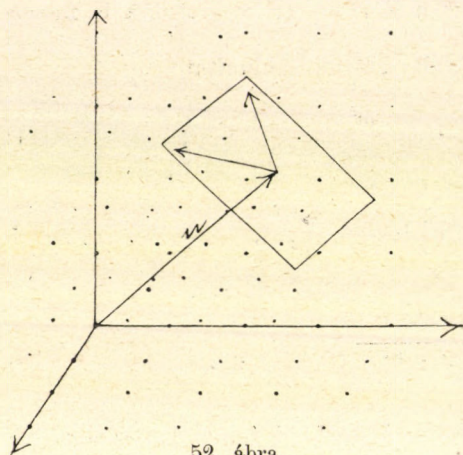
A (8), (10), (17) egyenletek kifejezik, hogy az n vektor, mely az origóból a tér egészszámú koordinátaival bíró pontjai felé mutat, merőleges az E, E', H, H' vektorokra.

A (7), (9), (16) egyenletek szerint a következő vektorok:

$$E (e_1 e_2 e_3), \quad H (h_1 h_2 h_3),$$

$$E' (e'_1 e'_2 e'_3), \quad H' (h'_1 h'_2 h'_3),$$

az n normálissal bíró síkban fekszenek, azaz mind-egyiküket két független adat, a négy vektort összesen nyolc adat határozza meg. Mivel ezenkívül E merőleges H -ra, E' merőleges H' -re, marad összesen négy független adat,



52. ábra.

mely egy meghatározott (a, b, c) értékrendszerhez tartozó rezgést meghatároz.

Egy lineáris oszcillátor rezgését két adat, az amplitudo és a fázis határozzák meg, tehát nyilván egy elektromágneses álló hullám két lineáris oszcillátorral æquivalens.

Az összes rezgések számát, melyek frekvenciája ν és $\nu + d\nu$ közt van, megadja a (12) egyenlet szerint amaz (a, b, c) értékrendszerek száma, melyek kielégítik a következő egyenlőtlenséget:

$$\left(\frac{2l\nu}{c} \right)^2 < a^2 + b^2 + c^2 < \left(\frac{2l(\nu + d\nu)}{c} \right)^2. \quad (18)$$

Grafikus ábrázolásunkban ezek azok a pozitív oktansban fekvő pontok, melyek a $\frac{2l\nu}{c}$ és a $\frac{2l(\nu + d\nu)}{c}$ sugarakkal bíró koncen-

trikus gömbök által határolt gömbhéjban vannak. Mivel nemcsak $l\nu$, hanem $ld\nu$ is nagy szám, és másrészt a térfogategységre *egy* egészszámú koordinátákkal bíró pont esik, a pontok száma megegyezik a gömbhéj térfogatával és lesz:

$$\frac{1}{8} 4\pi \left(\frac{2l\nu}{c} \right)^2 \frac{2l d\nu}{c} = \frac{4\pi l^3 \nu^2 d\nu}{c^3}. \quad (19)$$

Mivel minden elektromágneses rezgés két lineáris oszcillátornak felel meg, az üregben jelenlevő rezgések száma, melyek frekvenciája ν és $\nu + d\nu$ közt fekszik, æquivalens:

$$\mathfrak{N}_\nu d\nu = \frac{8\pi l^3}{c^3} \nu^2 d\nu \quad (20)$$

számú lineáris oszcillátorral.

Az æquipartitio szerint egy oszcillátor középenergiája kT , tehát az energiasűrűség lesz:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT, \quad (21)$$

azaz fennáll a RAYLEIGH-féle törvény. A quantumelmélet szerint egy oszcillátor középenergiája:

$$E = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (22)$$

tehát a specifikus energiasűrűség lesz:

$$u_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}. \quad (23)$$

3. A sugárzás törvényének levezetése Einstein szerint.

A megelőző részében a jelen paragrafusnak láttuk, hogy ha egy üreg elektromágneses sugárzását, mint álló rezgések összetételét fogjuk fel és e rezgések energiáját $h\nu$ egész számú többszörösének vesszük fel, megegyezésben a quantumelmélet alapfeltevéseivel, egyszerűen megkapjuk a sugárzás törvényét. Ha azonban meggondoljuk, hogy az elektromágneses sugárzás az üregben úgy jön létre, hogy az üreg falai és az üregben levő molekulák sugároznak és a jelenlevő sugárzást elnyelik, valószínűnek látszik, hogy a materiális sugárzó részek és sugárzás kölcsönhatásának tekintetbe vételével is eljuthatunk a sugárzás

törvényéhez és egy ilyen levezetés kétségkívül mélyebb betekintést fog nyújtani a sugárzás létrejöttére.

Már PLANCK a róla elnevezett sugárzási törvény eredeti levezetésénél úgy járt el, hogy megállapította a klasszikus mechanika és elektrodinamika alapján állva, hogy hogyan függ össze egy lineáris oszcillátor középenergiája $\bar{\epsilon}$ a sugárzás specifikus intenzitásával, \mathfrak{R}_ν -vel, thermodynamikai egyensúly esetében és a következő összefüggést találta:

$$\bar{\epsilon}_\nu = \frac{c^2}{\nu^2} \mathfrak{R}_\nu. \quad (1)$$

Az oszcillátorokra azután azokat a feltevéseket alkalmazva, hogy azok energiát csak $h\nu$ egész számú sokszorosai szerint vehetnek fel és adhatnak le, megkapta a sugárzási formulát. Azonban az utóbbi quantumszerű energialeadás és felvétel feltétele semmikép sem egyeztethető össze az elektrodinamika és mechanika ama feltevéseivel, melyek alapján a (1) egyenlethez eljutott, úgy hogy gondolatmenetének két alapfeltevése közt jelentékeny ellentét mutatkozik.

Ezeket a nehézségeket elkerüli EINSTEIN,¹ ki mellőzve a klasszikus elméletek alapján álló meggondolásokat, tisztán quantumelméleti meggondolások alapján állapítja meg a sugárzás törvényének általános alakját. Az egyenletben szereplő konstansok megállapítására csak azt kell feltennünk, hogy a törvény kis frequentia határesetében megegyezik a klasszikus elméletből következő RAYLEIGH-féle törvénnyel.

Az alapfeltevések nem mások, mint a quantumelmélet általános alapfeltevései, melyeket a sugárzással telt térben a sugárzással thermodynamikai egyensúlyban levő gáz molekuláira alkalmazunk. Ezek szerint a gáz molekulái csak oly stacionárius állapotokban lehetnek, melyekben energiájuk bizonyos diszkrét értékekkel bír. Legyen az energia két állapotban E_1 és E_2 és pedig legyen $E_1 > E_2$. Másrészt álljon fenn a BOHR-féle frequentia-feltétel, mely szerint akkor, ha a molekula (1) állapotból a (2) állapotba jut, a kisugárzott fény frequentiája:

$$h\nu = E_1 - E_2. \quad (2)$$

Végre feltesszük, hogy a molekulák eloszlására a különböző energiafokokra a MAXWELL—BOLTZMANN-féle törvény van érvényben, ami diszkrét energiafokok esetén úgy fogalmazható, hogy ama molekulák száma, melyek energiája E_i , a következő:

¹ A. EINSTEIN: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 318. 1916.
Phys. Zeitschr. 18. p. 121. 1917.

$$N_i = C \cdot N e^{-\frac{E_i}{kT}}, \quad (3)$$

ha N az összes molekulák száma.

A molekula energiáját a sugárzással való kölcsönhatásban többféleképp változtathatja.

1. Először a magasabb energiájú állapotból, azáltal, hogy energiájának egy részét kisugározza, egy kisebb energiájú állapotba juthat. Nem tudjuk, hogy mi indítja a molekulát sugárzásra, épúgy mint nem tudjuk, hogy egy radioaktív elem atomjai szétetésére milyen tényezők bírnak befolyással. Nem tudjuk megmondani, hogy mikor fog szétbomlani egy ilyen atom, csak statisztikai törvényeket ismerünk, melyek megmondják, hogy nagyobb számú atom közül hány fog egy bizonyos idő alatt szét-esni. Épígy fel fogjuk tenni, hogy a sugárzásnál is egy hasonló típusú statisztikai törvény van érvényben. Azoknak az E_1 energiájú molekuláknak száma, melyek τ idő alatt kisugárzás folytán E_2 energiájú állapotba jutnak, arányos lesz a molekulák számával és az idővel. Az arányossági tényező függhet úgy a kezdő, mint a végállapottól. Ez a szám lesz:

$$A_{12} \cdot N_1 \cdot \tau. \quad (4)$$

2. A molekulák állapotukat változtathatják a reájuk eső sugárzás hatása alatt. Még pedig ez a besugárzás a molekula energiáját növelheti vagy csökkentheti épúgy, mint ahogy egy lengő ingát lökésekkel még nagyobb mozgásba hozhatunk, avagy megállithatunk, aszerint, amint lökéseinket az inga mozgásának különböző fázisaiban alkalmazzuk. A sugárzás hatása alatti átmenetekre hasonló statisztikai törvényeket állítunk fel, mint a spontán kisugárzásra. Így N_2 számú E_2 energiával bíró molekula közül τ idő alatt E_1 energiájú állapotba jut:

$$B_{21} N_2 \tau \mathfrak{R}_\nu \quad (5)$$

számú molekula és N_1 számú E_1 energiájú molekula közül E_2 energiájú állapotba jut

$$B_{12} N_1 \tau \mathfrak{R}_\nu, \quad (6)$$

molekula, hol \mathfrak{R}_ν a sugárzás specifikus intenzitása.

Az egyensúly feltétele az, hogy ugyanannyi molekula jut (1) állapotból a (2) állapotba, mint viszont, azaz fennáll (4), (5), (6) szerint:

$$(A_{12} N_1 + B_{12} N_1 \mathfrak{R}_\nu) \tau = B_{21} N_2 \mathfrak{R}_\nu \tau, \quad (7)$$

azaz

$$A_{12} N_1 = (B_{21} N_2 - B_{12} N_1) \mathfrak{R}_\nu, \quad (8)$$

innen a sugárzás specifikus intenzitása lesz:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{A_{12}}{B_{21} \frac{N_2}{N_1} - B_{12}}. \quad (9)$$

Alkalmazhatjuk a MAXWELL — BOLTZMANN-féle törvényt; (3) szerint:

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{\frac{E_1 - E_2}{kT}}, \quad (10)$$

ennek tekintetbe vételével lesz:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{A_{12}}{B_{21} e^{\frac{E_1 - E_2}{kT}} - B_{12}} = \frac{A_{12}}{B_{21} e^{\frac{h\nu}{kT}} - B_{12}}. \quad (11)$$

A konstansokat meghatározhatjuk, ha feltesszük, hogy (11) egyenlet által kifejezett törvény magas temperaturánál a RAYLEIGH-féle törvénnyel fog megegyezni. Ekkor az exponenciális függvényt a nevezőben sorba fejtvé kapjuk:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{A_{12}}{B_{21} + B_{21} \frac{h\nu}{kT} + \dots - B_{12}}. \quad (12)$$

Ezt a RAYLEIGH-féle törvény

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \cdot kT, \quad (13)$$

kifejezésével egybevetve, megállapítható, hogy e megegyezés feltétele:

$$B_{21} = B_{12}, \quad (14)$$

$$\frac{A_{12}}{B_{12}} = \frac{\nu^2}{c^2} h\nu, \quad (15)$$

azaz a sugárzás törvénye:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1},$$

megegyezik a PLANCK-féle törvénnyel.

Meg kell jegyeznünk, hogy még a BOHR-féle frequentia feltételre sincs szükségünk ennél a levezetésnél, hanem a WIEN-féle

eltolódási törvényből, vagy a RAYLEIGH-féle törvény érvényéből alacsony hőmérsékleten következtethetünk arra, hogy fenn kell állania egy

$$E_1 - E_2 = h\nu$$

alakú egyenletnek, amint ez (11) és (13) egyenlet egybevetéséből nyilvánvaló.

4. A Rayleigh-féle törvény levezetése a klasszikus mechanika és elektrodinamika alapján és átmenet a quantumelmélethez.

Ha sugárzás kibocsátására és elnyelésére azokat a feltevéseket alkalmazzuk, melyeket az elektronelméletben érvényesnek tartottak és melyek az elektrodinamika alapfeltevéseiből következnek, a kibocsátó és elnyelő rendszerekre vonatkozó igen általános feltevések mellett mindig a RAYLEIGH-féle sugárzási törvényhez jutunk.

Tárgyalásunk fontos segédeszköze lesz a statisztikai mechanika egy tétele: az EINSTEIN—FOKKER-féle tétel.

Az EINSTEIN—FOKKER-féle tétel (II. fejezel, 17. §.) oly N számú rendszer állapoteloszlásának megváltozására vonatkozik, melyeket n számú paraméter q_1, q_2, \dots, q_n határoz meg. E célból ismerünk kell azokat a megváltozásokat, amelyeket a paraméterek egy kis τ idő alatt szenvednek.

Legyen a q_i paraméter megváltozása

1. Rendezetlen külső behatásokra: r_i
2. Szabályos külső „ r'_i
3. Szabályos belső „ r''_i .

Az állapoteloszlást határozza meg egy $W(q_1 \dots q_n, t)$ függvény, úgy, hogy a rendszerek száma a $dQ = dq_1 dq_2 \dots dq_n$ tartományban legyen:

$$dN = NW(q_1 q_2 \dots q_n, t) dq_1 dq_2 \dots dq_n, \quad (1)$$

hol fennáll:

$$\int \dots \int NW(q_1 \dots q_n) dq_1 dq_2 \dots dq_n = N. \quad (2)$$

A W függvény megváltozására a következő differenciálegyenlet áll fenn:

$$\begin{aligned} \tau \frac{\partial W}{\partial t} = & - \sum \frac{\partial}{\partial q_i} [W \cdot (\bar{r}_i + r'_i + r''_i)] + \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2}{\partial q_i \partial q_j} (W \cdot \overline{r_i r_j}). \end{aligned} \quad (3)$$

Az állapoteloszlás megváltozását (3) szerint meghatározhatjuk, ha a paraméterek megváltozásainak értékeit, illetőleg a szabálytalan változások középértékét ismerjük.

Vizsgáljuk lineáris oszcillátorok eloszlását az energia különböző fokaira. Ebben esetben egyetlen paraméter, az energia szerepel csupán.

Az energia változást szenved kisugárzás folytán; ez a változás az időegységben legyen η_e ; és abszorpció folytán, amely legyen η_a . Az emisszió meg van határozva az energia kezdő értékével, azért ha η_e középértékét képezzük számos ugyanakkora kezdő-energiával bíró oszcillátorra, azt kapjuk, hogy

$$\bar{\eta}_e = \eta_e. \quad (4)$$

Ez a változás szabályos, megfelel r_i'' változásoknak.

Az abszorpció folytán előálló változások nem ily szabályosak. Ugyanis a külső elektromágneses tér oly hullámokból gondolható összetéve, melyek amplitudója és fázisa szabálytalanul változik. Az energia változása abszorpció folytán η_a megfelel az r_i változásoknak.

Ezek szerint egy oszcillátor energiája összes változásának középértéke, képezve az összes oszcillátorokra:

$$\bar{\eta} = \bar{\eta}_a - \eta_e. \quad (5)$$

Stacionárius állapotban az emittált és abszorbeált energia középértéke meg fog egyezni. Mivel azonban az abszorbeált energia úgy pozitív, mint negatív lehet és középértékének nagyságrendje így is megegyezik az emittált energia nagyságrendjével, kell, hogy az abszorbeált energiák négyzeteinek, melyek mindig pozitívek, középértéke nagyobb nagyságrendű legyen, mint az emittált energia négyzete.

Tehát fennáll:

$$\bar{\eta}_a \sim \eta_e, \quad \bar{\eta}_a^2 \gg \eta_e^2. \quad (6)$$

Az egész energiaváltozás középértékére nézve fennáll:

$$\bar{\eta}^2 = (\bar{\eta}_a - \eta_e)^2 = \bar{\eta}_a^2 + \eta_e^2 - 2\bar{\eta}_a\eta_e \sim \bar{\eta}_a^2. \quad (7)$$

Az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenletnél stacionárius állapotban a baloldal eltűnik. Egyszer integrálva és az addendus integrációs állandót zérusnak véve (II. fejt. 17. §.) kapjuk esetünkben:

$$W(E)(\bar{\eta}_a - \eta_e) = \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial E} [W(E) \cdot \bar{\eta}_a^2]. \quad (8)$$

Ezzel a egyenlettel meghatározhatjuk a $W(E)$ függvényt, az oszcillátorok eloszlását az energia szerint, ha $\overline{\eta_a}$, $\overline{\eta_a^2}$, η_e ismeretesek.

A középértékek meghatározásának módját csak röviden fogjuk vázolni, amennyire a gondolatmenet megértésére szükséges, a részleteket illetőleg utalunk PLANCK alapvető «Wärmestrahlung»-jára.¹

Egy lineáris oszcillátor mozgását, mely elektromágneses hullámzás hatása alatt áll, a következő differenciálegyenlet határozza meg, ha az elektron csak az x tengely irányában mozoghat:

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = e\mathfrak{E}_x, \quad (9)$$

hol \mathfrak{E}_x az elektromos térintenzitás x -komponense. A térintenzitást a tér minden pontjában, mint az idő függvényét FOURIER-féle sorba fejtjük:

$$\mathfrak{E}_x = \sum_{n=1}^{\infty} \left(A_n \cos \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} + B_n \sin \frac{2\pi n t}{\mathfrak{T}} \right). \quad (10)$$

A \mathfrak{T} időtartamot, mely egyenlő a FOURIER-féle sor alapperiodusával, oly nagyra választjuk, hogy nagyobb legyen mindazoknál az időknél, melyek tekintetbe jönnek. Az A_n és B_n állandók a tér különböző pontjaiban mások, így a különböző oszcillátoroknál egészen szabálytalanul különböző értékkel bírnak. Bevezetve a frekvenciát ν -t, ez az n -ik parciális rezgésnél lesz:

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi} = \frac{n}{\mathfrak{T}}. \quad (11)$$

Az oszcillátor saját frekvenciája, mellyel rezgését végzi külső tér hiányában, legyen $\frac{\omega_0}{2\pi} = \nu_0$. A térerősség kifejezése írható a következő alakban is:

$$\mathfrak{E}_x = \sum (A_n \cos \omega t + B_n \sin \omega t). \quad (12)$$

Az elektromos térintenzitás kifejezését beírva a (9) egyenletbe, ennek explicit alakja lesz:

$$m\ddot{x} + m\omega_0^2 x = e \sum (A_n \cos \omega t + B_n \sin \omega t). \quad (13)$$

$t = 0$ időben az oszcillátor energiája legyen E_0 és legyen fázisa ϑ_0 . Ekkor a mozgásegyenlet megoldása, ha a külső elektromos tértől eltekintünk és így a jobboldalt zérusnak vesszük,

¹ PLANCK: L. c. p. 143—193. 5. kiadás.

$$x = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \cos(\omega_0 t + \vartheta_0), \quad (14)$$

amiről behelyettesítéssel meggyőződhetünk.

Hogy E_0 itt az energiát jelenti, meggyőződhetünk, ha képezzük \dot{x} -t:

$$\dot{x} = -\sqrt{\frac{2E_0}{m}} \sin(\omega_0 t + \vartheta_0), \quad (15)$$

és az energia kifejezését:

$$\frac{1}{2} m \dot{x}^2 + \frac{1}{2} m \omega_0^2 x^2 = E_0, \quad (16)$$

amiről szintén helyettesítés által meggyőződhetünk.

$t = 0$ időben lesz a koordináta és sebesség:

$$x_0 = \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \cos \vartheta_0, \quad (17)$$

$$\dot{x}_0 = -\sqrt{\frac{2E_0}{m}} \sin \vartheta_0. \quad (18)$$

E kezdőértékek felhasználásával (13) egyenlet megoldása lesz:

$$x = \sum \left\{ a_n (\cos \omega t - \cos \omega_0 t) + b_n \left(\sin \omega t - \frac{\omega}{\omega_0} \sin \omega_0 t \right) \right\} + \frac{1}{\omega_0} \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \cos(\omega_0 t + \vartheta_0), \quad (19)$$

hol:

$$a_n = \frac{eA_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad b_n = \frac{eB_n}{m(\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (20)$$

Az a_n és b_n együttható maximummal bír, ha az ω a saját-rezgés rezgésszámához, ω_0 -hoz, közeledik.

Kiszámíthatjuk az oszcillátor energiájának megváltozását τ idő alatt, mely időt oly nagynak választjuk, hogy az alatt számos rezgés megy végbe, de akként, hogy $\omega_0 \tau \gg 1$, másrészt nem oly nagy, hogy a rezgés amplitudója jelentékenyen megváltoznék.

Az energia megváltozása lesz:

$$E_\tau - E_0 = e \int_0^\tau \mathfrak{E}_x \frac{dx}{dt} dt. \quad (21)$$

Behelyettesítve $\frac{dx}{dt}$ értékét, (19) egyenlet szerint:

$$x = \sum \{a_n(-\omega \sin \omega t + \omega_0 \sin \omega_0 t) + b_n(\omega \cos \omega t - \omega_0 \cos \omega_0 t)\} - \sqrt{\frac{2E_0}{m}} \sin(\omega_0 t + \vartheta_0); \quad (22)$$

és \mathfrak{E}_x értéket (12)-ből, a tagok igen nagy számát kapjuk. Ezek a tagok részben az A_n és B_n együttthatókat lineárisan, részint ezek szorzatait: $A_n B_m$, $A_n A_m$, $B_n B_m$, hol n és m különböző, végre tiszta négyzetes tagokat, mint A_n^2 , B_n^2 , tartalmaznak.

Azonban bennünket nem érdekel egy meghatározott oszcillátor energiájának megváltozása, hanem e megváltozásnak átlagértéke, képezve igen sok oszcillátorra, melyek kezdő állapota $t=0$ időben ugyanaz volt. A középérték képzésénél az összes tagok elesnek, melyeknél A_n és B_n lineárisan fordul elő, vagy melyeknél két különböző együtttható szorzata szerepel, mert az elektromos térintenzitás FOURIER-sora az egyes oszcillátoroknál egészen független egymástól és így az egyes tagok előjele úgy a pozitív, mint negatív irányban valószínűség szerint egyenlően fog eltérést mutatni. Így csak a négyzetes tagok maradnak meg; ezek tekintetbe vételével lesz:

$$\bar{\eta} = \frac{e^2}{m} \int_0^\tau dt \sum \left\{ \frac{\overline{A_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} \cos \omega t (-\omega \sin \omega t + \omega_0 \sin \omega_0 t) + \frac{\overline{B_n^2}}{\omega_0^2 - \omega^2} \sin \omega t (\omega \cos \omega t - \omega_0 \cos \omega_0 t) \right\}. \quad (23)$$

Az integráció elvégzése és a különböző nagyságrendű tagok közül a kisebb nagyságrendűek elhanyagolása után kapjuk¹ az energiaváltozás átlaga számára:

$$\bar{\eta} = \frac{e^2}{m} \cdot \frac{\tau}{8} (A_0^2 + B_0^2) \mathfrak{T}, \quad (24)$$

ahol A_0^2 és B_0^2 jelentik A_n^2 , ill. B_n^2 középértékét a ν_0 -hoz közeli frequentiajú rezgésekre nézve. Ha a hullámszám térintenzitásának négyzetét spektrálisan felbontjuk, lesz:

$$\overline{\mathfrak{E}_x} = \int_0^\infty \mathfrak{S}_\nu d\nu, \quad (25)$$

¹ A. PLANCK: L. c. p. 148—152.

hol \mathfrak{J}_ν -t nevezzük a sugárzás intenzitásának. \mathfrak{G}_x (10) alatti értékének felhasználásával lesz:

$$\overline{\mathfrak{G}}_x^2 = \frac{1}{2} \sum (\overline{A}_n^2 + \overline{B}_n^2). \quad (26)$$

Két egymásra következő rezgésnél a rendszámok különbsége az egység:

$$\Delta n = 1 = \mathfrak{T} \cdot d\nu = \frac{\mathfrak{T} d\omega}{2\pi}, \quad (27)$$

ha ν definícióját (11) szerint tekintetbe vesszük.

(26) a (27) tekintetbe vételével mint integrál is írható:

$$\overline{\mathfrak{G}}_x^2 = \frac{1}{2} \int_0^\infty (\overline{A}_n^2 + \overline{B}_n^2) \mathfrak{T} d\nu. \quad (28)$$

(25) és (28) összevetéséből kapjuk \mathfrak{J}_ν számára:

$$\mathfrak{J}_\nu = \frac{1}{2} (\overline{A}_n^2 + \overline{B}_n^2) \mathfrak{T}, \quad (29)$$

és (24)-ből az abszorbeált energia τ idő alatti átlagértéke lesz, ν_0 helyett egyszerűen ν -t írva:

$$\overline{\eta}_a = \frac{1}{2} \frac{e^2}{2m} \mathfrak{J}_\nu \tau. \quad (30)$$

Az abszorbeált energia értéke eszerint független az oszcillátor kezdeti állapotától.

Hasonló módon kapjuk $\overline{\eta}_a^2$ számára:

$$\overline{\eta}_a^2 = \frac{e^2}{2m} \mathfrak{J}_\nu E \tau. \quad (31)$$

A kisugárzott energiát az elektronelmélet szerint meghatározhatjuk és számára kapjuk:

$$\eta_e = \overline{\eta}_e = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \frac{e^2 \nu^2 E}{mc^3} \tau. \quad (32)$$

Behelyettesítve az energiaváltozások értékeit (30), (31), (32)-ből az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenletbe (8) és a szükséges egyszerűsítéseket elvégezve, kapjuk:

$$-\frac{32\pi^2 \nu^2}{3c^3} W(E) = \mathfrak{J}_\nu \frac{\partial W(E)}{\partial E}. \quad (33)$$

Célszerű \mathfrak{J}_ν helyett a sugárzás \mathfrak{R}_ν specifikus intenzitását bevezetni.

Az energiasűrűség üres térben a MAXWELL-féle elmélet szerint

$$u = \frac{1}{8\pi} (\overline{\mathfrak{E}_x^2} + \overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2} + \overline{\mathfrak{H}_x^2} + \overline{\mathfrak{H}_y^2} + \overline{\mathfrak{H}_z^2}). \quad (34)$$

Stacionárius állapotban a hat átlagérték megegyezik egymással és így lesz (25) tekintetbevételével

$$\int u_\nu d\nu = u = \frac{3}{4\pi} \overline{\mathfrak{E}_x^2} = \frac{3}{4\pi} \int \mathfrak{F}_\nu d\nu. \quad (35)$$

Mivel az energiasűrűség és specifikus intenzitás közt fennáll a következő összefüggés:

$$u_\nu = \frac{8\pi\mathfrak{R}_\nu}{c}, \quad (36)$$

kapjuk \mathfrak{R}_ν számára:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{3c \cdot \mathfrak{F}_\nu}{32\pi^2}. \quad (37)$$

Bevezetve (33)-ba lesz:

$$-\frac{\nu^2}{c^2} W(E) = \mathfrak{R}_\nu \frac{\partial W(E)}{\partial E},$$

honnan:

$$W(E) = \frac{\nu^2}{c^2 \mathfrak{R}_\nu} e^{-\frac{\nu^2 E}{c^2 \mathfrak{R}_\nu}}. \quad (38)$$

Az arányossági faktort a

$$\int W(E) dE = 1 \quad (39)$$

feltételből állapítottuk meg.

Összehasonlítva ezt a MAXWELL—BOLTZMANN-féle eloszlási törvénnyel:

$$W = C \cdot e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (40)$$

azt látjuk, hogy fennáll a két kitevő egyenlősége folytán:

$$\mathfrak{R}_\nu = \frac{\nu^2}{c^2} kT, \quad (41)$$

azaz a RAYLEIGH-féle törvényhez jutottunk ismét. Az oszcillátor helyett más sugárzó rendszert alkalmazva, mint például forgó dipolust, vagy a BOHR-féle hydrogenatom modelljét, $\overline{\eta_a}$, $\overline{\eta_a^2}$, η_e számára különböző értékeket kapunk, de \mathfrak{R}_ν számára mindig a RAYLEIGH-féle törvénynek megfelelő értéket kapjuk.¹

¹ Lásd M. PLANCK: L. c. p. 159—167.

FR. NIESSEN: ANN. D. PHYS. 75. p. 743. 1924.

A quantumelméletre való áttérés céljából az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenletet módosítani fogjuk.

Az egyenlet jobboldalán elvégezzük a differenciálást és az abszorpcióra vonatkozó tagokat az egyik oldalra, az emisszióra vonatkozókat a másik oldalra vesszük:

$$W(E) \left(\bar{\eta}_a - \frac{1}{2} \frac{\partial \bar{\eta}_a^2}{\partial E} \right) - \frac{1}{2} \frac{\bar{\eta}_a^2}{\bar{\eta}_a} \frac{\partial W(E)}{\partial E} = \eta_e W(E). \quad (42)$$

A zárójeles kifejezés eltűnik $\bar{\eta}_a$ és $\bar{\eta}_a^2$ előbb (32)-ben talált értékeinél. Marad:

$$-\frac{1}{2} \frac{\bar{\eta}_a^2}{\bar{\eta}_a} \frac{\partial W(E)}{\partial E} = \eta_e W(E). \quad (43)$$

Az EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet ez az alakja a klasszikus elméletnek felel meg. A quantumelméletre áttérhetünk azáltal, hogy a differenciálhányados helyébe differencia-hányadost írunk a korrespondencia elvének megfelelően, még pedig úgy, hogy dE helyébe a harmonikus oszcillátoroknál lehetséges legkisebb energiaváltozás értékét, $h\nu$ -t tesszük:

$$\frac{\partial W(E)}{\partial E} \sim \frac{W((n+1)h\nu) - W(nh\nu)}{h\nu}. \quad (44)$$

Szorozzuk meg az egyenletet N -el és vezessük be $N \cdot W(nh\nu)$, azaz az n quantummal bíró oszcillátorok száma részére az N_n jelet, akkor a következő egyenletet kapjuk:

$$-\frac{1}{2} \frac{\bar{\eta}_a^2}{\bar{\eta}_a} \frac{N_{n+1} - N_n}{h\nu} = \eta_e N_{n+1}. \quad (45)$$

Hasonlítsuk össze ezt az egyenletet az EINSTEIN-féle egyenlettel (257. oldal, (8) egyenlet):

$$-(B_{12} N_1 - B_{21} N_2) \mathfrak{K}_\nu = A_{12} N_1. \quad (46)$$

Tekintetbe véve, hogy e jelölésekkel $N_1 = N_{n+1}$ és $N_2 = N_n$, a megfelelő tagok együtthatói összehasonlítása a következő összefüggésekhez vezet:

$$\begin{aligned} B_{12} &= B_{21}, \\ \frac{A_{12}}{\mathfrak{K}_\nu B_{12}} &= \frac{\eta_e}{\frac{1}{2} \bar{\eta}_a^2} h\nu. \end{aligned} \quad (47)$$

A jobboldalt (31), (32) és (37) tekintetbevételével átalakíthatjuk, mikor is lesz:

$$\frac{A_{12}}{\Re_v B_{12}} = \frac{\frac{8\pi^2}{3} \frac{e^2 \nu^2 E}{mc^3} \tau h\nu}{\frac{1}{2} \frac{e^2}{2m} \Im_v E \tau} = \frac{32\pi^2}{3c} \frac{1}{\Im_v} \frac{h\nu^3}{c^2} = \frac{1}{\Re_v} \frac{h\nu^3}{c^2}, \quad (48)$$

azaz:

$$\frac{A_{12}}{B_{12}} = \frac{h\nu^3}{c^2}. \quad (49)$$

$\frac{A_{12}}{B_{12}}$ ez értékét (46)-ba betéve lesz továbbá:

$$-\Re_v (N_1 - N_2) = \frac{h\nu^3}{c^2} N_1, \quad (50)$$

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\Re_v}{\Re_v + \frac{h\nu^3}{c^2}}. \quad (51)$$

A MAXWELL—BOLTZMANN-féle törvény és a BOHR-féle frekvencia-törvény szerint:

$$\frac{N_1}{N_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}} = e^{-\frac{h\nu}{kT}}, \quad (52)$$

(51) és (52)-ből:

$$\Re_v = \frac{\nu^2}{c^2} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (53)$$

azaz a sugárzás PLANCK-féle törvényét kapjuk.

10. §. Az Einstein-féle fényquantumok.

A sugárzás BOHR-féle elmélete csupán arra szorítkozik, hogy meghatározza azokat a frekvenciákat, melyek a diszkrét pályákról való ugrásnál létrejönnek, a kibocsátás mechanizmusáról nem ad részletesebb képet. Bár ezért az elmélet hiányos és az elektromágneses fényelmélettel nem képez szerves egészet, ellentmondáshoz sem vezet.

Sokkal nagyobb nehézségekkel állunk szemben, ha nem a fény kibocsátását, hanem az ellenkező folyamatot, elektronok kiváltását fény- vagy RÖNTGEN-sugarak hatására vesszük tekintetbe. A kibocsátott elektronok sebessége független a hullám intenzitásától és csupán a frekvenciától függ. Az EINSTEIN-féle törvény szerint egy ν frekvenciájú hullám $h\nu$ energiaquantuma egy elektront vált ki, úgy hogy $h\nu$ átmegy az elektron kinetikai energiájába és az anyagból való kilépésére szükséges munkába:

$$h\nu = \frac{1}{2} m\nu^2 + P. \quad (1)$$

A nehézség itt a fénykibocsátással szemben a következő: A fénykibocsátásnál az az energia, amely a hullámba átmegy, rendelkezésre áll, mint a két stacionárius pálya közti energia-különbség. A fotoelektromos effektusnál (ideértve elektronok kiválását bárminő elektromágneses sugárzás, tehát RÖNTGEN-sugarak által is) azonban az az energia, mely egy atom keresztmetszetére esik, az, amelyet az elektron a sugárzából felvehet. Erős fénynél és kis frequentiánál egy másodperc tört részei alatt összegyűl a szükséges energia, azonban gyenge fénynél és főképp magas frequentiánál, mint RÖNTGEN-sugaraknál ez az idő órákat, sőt éveket tehet ki. Ezzel ellentmondásban a fotoelektromos effektus azonnal a megvilágítás kezdete után fellép.

E meglepő jelenség az elmélet számára a legnagyobb nehézségeket okozta és az elmélet radikális módosítására vezetett.¹ Úgy látszik, hogy a quantumelmélet fejlődésének legújabb fázisa, a DE BROGLIE és SCHRÖDINGER-féle hullámmechanika² tudja csak ezt az oly paradox jelenséget egy általánosabb elméletbe beilleszteni.

EINSTEIN az energia összegyűlésének nehézségét azzal a feltevessel igyekszik elhárítani, hogy a hullámok energiája nem oszlik el egyenletesen a hullámfelületen, hanem annak egy igen kis, atomi méretű részére van koncentráva. Ezzel elhárítja az energia-átadás nehézségeit, de helyébe más nehézségeket kap cserébe. Ezeket az EINSTEIN-féle energiacsomókat egész korpuszukulárisan foghatjuk fel és fényquantumokról beszélhetünk sok vonatkozásban. Meg kell azonban jegyeznünk, hogy ez az extrém felfogás nem szükséges, hanem úgy is felfoghatók a fényquantumok, mint hullámok, melyek energiája a felület kis részére van koncentráva. A MAXWELL-féle téregyenleteknek vannak oly megoldásai, melyek oly hullámoknak felelnek meg, melyeken az energia eloszlása a hullámfelületen tetszésszerű, tehát az is lehetséges, hogy az energia túlnyomó része a felület tetszésszerű kis részére van koncentráva.³ Azonban egy ily tiszta sugárzás, „Nadelstrahlung”, az interferencia és az elhajlás jelenségeinek értelmezésére ép oly kevésbé alkalmas, mintha az EINSTEIN-féle energia-felhalmozódásokat szorosabb értelemben vett korpuszukuláknak tekintenők. Ugyanis az elhajlás és interferencia jelenségek értelmezésénél épen a hullámfelületeknek azt a sajátosságát használjuk fel, hogy egy hullámfelület különböző részeiből egyenlő nagyságrendű intenzitással indulnak ki másodrendű hul-

¹ A. EINSTEIN: Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. p. 318. 1916.
Phys. Zeitschr. 18. p. 121. 1917.

² Lásd e könyv második részét.

³ C. W. OSEEN: Ann. d. Phys. 69. p. 202. 1922.

lámok. Úgy látszik e nehézségek megoldására is a quantumelmélet legújabb alakja, a hullámmechanika ad lehetőséget.

Itt csak arra szorítkozunk, hogy azokkal a jelenségekkel foglalkozunk, melyeket a fényquantumok felvételével meglepő egyszerűen sikerült tárgyalni: a DOPPLER- és a COMPTON-féle effektussal.

A DOPPLER-féle effektus abban áll, hogy egy, valamely koordinátarendszerben mozgó fényforrásból kiinduló fény frekvenciája a koordinátarendszerben nyugvó megfigyelő számára megváltozik: a frekvencia megnövekszik, ha a fényforrás sebessége a megfigyelő felé van irányítva, csökken, ha tőle el van irányítva. Ha v a fényforrás sebessége, ϑ a sebesség és a megfigyelő felé irányított radiusvektor által bezárt szög, akkor a frekvencia ν megváltozása $d\nu$ a következő:

$$\frac{d\nu}{\nu} = \frac{v}{c} \cos \vartheta. \quad (2)$$

Itt c a fény sebessége. A DOPPLER-féle hatás a hullámelméletnek egyik legegyszerűbb következménye és azért meglepő, hogy a fényquantumok elmélete is nehézségek nélkül ad róla számot.

A fényquantumok elméletében a hullámhossznak és frekvenciának közvetlen értelme nincs. Egy fényquantumot az jellemez, hogy mily sebességű elektronokat képes kiváltani a fotoelektromos effektusnál; ez elektronok energiája osztva h -val, definiálja a frekvenciát, a hullámhosszt pedig a $\frac{c}{\nu} = \lambda$ egyenlet. A fényquantumoknak energián kívül impulzust és tömeget is tulajdonítunk. A relativitás elmélete szerint a tömeg és az energia közt általános összefüggés áll fenn: a tömeget megkapjuk, ha az energiát a fénysebesség négyzetével elosztjuk:

$$m = \frac{E}{c^2}. \quad (3)$$

Alkalmazva (3)-at egy fényquantumra, melynek energiája $h\nu$, akkor a μ tömeg számára kapjuk:

$$\mu = \frac{h\nu}{c^2}. \quad (4)$$

¹ A relativitás elméletében ez a kifejezés annyiban módosul, hogy a jobboldalt $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ -el kell osztani. Ha v kicsiny a fénysebességhez képest, akkor ez csak kis korrekciót jelent.

Az impulzus, a tömeg és sebesség szorzata, lesz:

$$\mu c = \frac{h\nu}{c}. \quad (5)$$

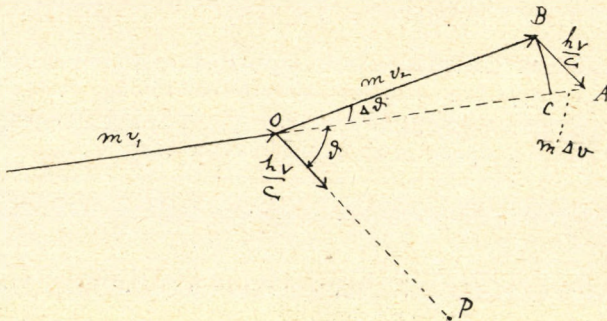
Úgy a DOPPLER-féle, mint a COMPTON-féle effektus értelmezésére elegendő feltenni, hogy mindig, ha egy fényquantum elektront vált ki vagy viszont, fennáll az energia és impulzus tétele.

A DOPPLER-féle effektust ez alapon először SCHRÖDINGER¹ értelmezte, még pedig a relativisztikus korrekció tekintetbe vételével. A következőkben csak arra szorítkozunk, hogy a hatást SOMMERFELD nyomán a relativitás tekintetbevétele nélkül tárgyaljuk.

Vegyünk tekintetbe egy m tömegű, v_1 sebességű korpuzskulát, molekulát, vagy elektront. Ez egy időpillanatban kibocsát egy $h\nu$ energiájú fényquantumot, melynek sebessége a molekula sebességével ϑ szöget képez és melynek impulzusa, $\frac{h\nu}{c}$, kicsiny a molekula impulzusához képest. Ha a molekula sebessége a fénykibocsátás után v_2 , akkor az impulzus megmaradásánál fogva fennáll:

$$\vec{mv}_1 = \vec{mv}_2 + \frac{\vec{h\nu}}{c}, \quad (6)$$

hol a nyíl az egyes tagok felett azt jelezi, hogy az impulzusok vektorok és vektoregyenlettel van dolgunk.



53. ábra.

Feltevésünk szerint v_2 kevéssé különbözik v_1 -től, úgy nagyság, mint irány szerint. Ezért az ábra szerint OA közelítőleg megegyezik OC -vel, tehát:

¹ E. SCHRÖDINGER: Phys. Zeitschr. 23. p. 301. 1922.

és fennáll:

$$OA \sim OC \pm mv_2,$$

$$mv_1 - mv_2 = \frac{h\nu}{c} \cos \vartheta.$$

Másrészt a BOHR-féle elmélet szerint nyugvó molekulánál fennáll, ha a molekula belső energiája a fénykibocsátás előtt W_1 , utána W_2 :

$$h\nu = W_1 - W_2. \quad (7)$$

A molekula egész energiája fénykibocsátás előtt

$$W_1 + \frac{1}{2} mv_1^2. \quad (8)$$

Fénykibocsátás után a molekula és a fényquantum energiájának összege egyenlő a molekula fénykibocsátás előtti energiájával:

$$W_2 + \frac{1}{2} mv_2^2 + h(\nu + \Delta\nu) = W_1 + \frac{1}{2} mv_1^2, \quad (9)$$

azaz:

$$W_1 - W_2 + \frac{1}{2} m(v_1^2 - v_2^2) = h\nu + h\Delta\nu. \quad (10)$$

Osztva $h\nu$ -vel és tekintetbe véve (7) egyenletet, kapjuk a következő egyenletet:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{m}{h\nu} \cdot \frac{v_1 + v_2}{2} (v_1 - v_2) = \frac{m\Delta v}{h\nu} \cdot \bar{v}. \quad (11)$$

Itt $m\Delta v$ a molekula impulzusának megváltozása és ez egyenlő $\frac{h\nu}{c} \cos \vartheta$ -val, $\bar{v} = \frac{v_1 + v_2}{2}$ pedig a kibocsátás előtti és utáni sebesség középértéke. Ezek tekintetbevételével (11)-ből megkapjuk a DOPPLER-effektusnak a (2) egyenlet szerinti kifejezését:

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{\bar{v}}{c} \cos \vartheta.$$

Míg a DOPPLER-effektus értelmezése a fényquantumelmélet simulékonyságáról tesz tanulságot, addig a COMPTON-effektus értelmezése az elméletnek nagy diadala, mivel a hullámelmélet csak igen erőltetett feltevések mellett tud róla számot adni. Az új quantummechanikába szintén beilleszthető.

A COMPTON-effektus¹ abban áll, hogy valamely közegben szét-

¹ A. H. COMPTON: Bull. Nat. Research. Council. Nr. 20. 1922.
Phys. Rev. 21. p. 483. 1923.

P. DEBYE: Phys. Zeitschr. 24. p. 161. 1923.

(Összefoglaló ismertetés irodalmi idézetekkel.)

G. WENTZEL: Phys. Zeitschr. 26. p. 436. 1925.

szórt monochromatikus RÖNTGEN-sugarak frekvenciája, illetőleg hullámhossza függ attól a szögtől, amelyet az eltérített sugár a beeső sugárral képez. A hullámhossz megváltozása független a beeső sugár hullámhosszától, és az eltérítés szögétől, ϑ -tól, következőképp függ:

$$\Delta\lambda = 2\lambda_0 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (12)$$

hol:

$$\lambda_0 = \frac{h}{mc} = 2,44 \cdot 10^{-10} \text{ cm.} = 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}. \quad (13)$$

A COMPTON-féle effektus értelmezésére elegendő feltenni, hogy a beeső RÖNTGEN-sugár energiája és impulzusa egyenlő a megfelelő szétszórt sugár és a kilökött elektron energiájának, ill. impulzusának összegével. Ha a beeső eredeti sugár frekvenciája ν , a szétszórté ν_1 , akkor a fényquantum energiája $h\nu$, impulzusa $\frac{h\nu}{c}$, a szétszórt sugárnál a megfelelő mennyiségek $h\nu_1$ és $\frac{h\nu_1}{c}$, hol $\nu_1 = \nu + d\nu$, a kilökött elektron energiája a klasszikus mechanika szerint $\frac{1}{2} m\nu^2$, impulzusa $m\nu$, ha m az elektron tömege. Az elektron energiája és impulzusa a relativitás elmélete szerint, melynek tekintetbevételével nem teszi bonyolultabbá levezetésünket, a következő:

$$E_k = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right), \quad (14)$$

$$I = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}, \quad (15)$$

Itt

$$\beta = \frac{|v|}{c} = \frac{v}{c}, \quad (16)$$

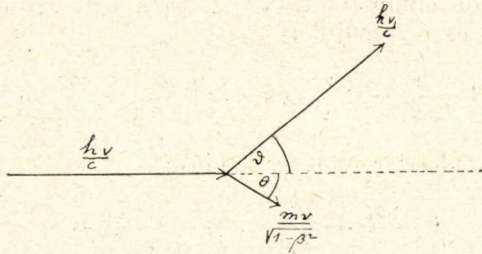
és m_0 az úgynevezett nyugalmi tömeg («Ruhmasse») azaz, az elektron tömege a közönséges mechanika értelmében, kis sebességnél.

Az impulzus tétele szerint a beeső sugár impulzusa egyenlő a szétszórt sugár és az elektron impulzusának vektori összegével:

$$\frac{\vec{h\nu}}{c} = \frac{\vec{h\nu_1}}{c} + \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}}. \quad (17)$$

¹ A kinetikai energiát a relativitás elméletében úgy definiáljuk, mint azt az energiatöbbletet, mellyel a mozgó tömeg a nyugalomban levővel szemben bír. Eszerint lesz:

$$E_k = mc^2 - m_0 c^2 = \frac{m_0}{\sqrt{1-\beta^2}} c^2 - m_0 c^2 = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right).$$



54. ábra.

A három vektor mindig egy síkban van. Felbontva az impulzusokat a beeső sugár irányába eső és arra merőleges komponensekre, két egyenletet kapunk:

$$\frac{h\nu}{c} = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \theta + \frac{h\nu_1}{c} \cos \vartheta, \quad (18)$$

$$0 = \frac{m_0 v}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \theta + \frac{h\nu_1}{c} \sin \vartheta. \quad (19)$$

Az energia tétele még egy harmadik egyenletet szolgáltat:

$$h\nu = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right) + h\nu_1. \quad (20)$$

Ez a három egyenlet a θ , ϑ , ν , ν_1 adatok közül, melyek az eltérített sugár és az elektron impulzusát irány és nagyság szerint meghatározzák, csak hármát határoz meg, úgy, hogy egyikét a meghatározó adatoknak, például ϑ -t, az eltérített sugár irányát, tetszésszerintinek vehetjük fel és egyenleteinkből csupán az eltérítés szögéhez tartozó frequentiát, valamint az elektron eltérítését és sebességét határozhatjuk meg.

Elosztva a (18) és (19) egyenleteket $\frac{h\nu}{c}$ -vel és (20)-at $h\nu$ -vel, és végre bevezetve λ_0 értékét (13)-ból, a következő egyenleteket kapjuk:

$$1 - \frac{\nu_1}{\nu} = \frac{c}{\lambda_0} \frac{1}{\nu} \left(\frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}} - 1 \right), \quad (21)$$

$$1 - \frac{\nu_1}{\nu} \cos \vartheta = \frac{c}{\lambda_0} \frac{1}{\nu} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cos \theta, \quad (22)$$

$$-\frac{\nu_1}{\nu} \sin \vartheta = \frac{c}{\lambda_0} \frac{1}{\nu} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \sin \theta. \quad (23)$$

(22) és (23)-ból eliminálhatjuk θ -t, ha a két egyenletet négyzetre emeljük és összeadjuk:

$$1 + \frac{\nu_1^2}{\nu^2} - 2 \frac{\nu_1}{\nu} \cos \vartheta = \left(\frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2 \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}. \quad (24)$$

A (21) egyenletet rendezve, kapjuk:

$$1 - \frac{\nu_1}{\nu} + \frac{c}{\lambda_0 \nu} = \frac{c}{\lambda_0 \nu} \frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}}. \quad (25)$$

Négyzetreemelve és mindkét oldalból $\left(\frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2$ -t levonva lesz:

$$\begin{aligned} \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu} + \frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2 - \left(\frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2 &= \\ &= \left(\frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2 \left(\frac{1}{1 - \beta^2} - 1 \right) = \left(\frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2 \frac{\beta^2}{1 - \beta^2}. \end{aligned} \quad (26)$$

A (24) és (26) jobboldalai megegyeznek és így kapjuk:

$$1 - 2 \frac{\nu_1}{\nu} \cos \vartheta + \left(\frac{\nu_1}{\nu} \right)^2 = \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu} + \frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2 - \left(\frac{c}{\lambda_0 \nu} \right)^2. \quad (27)$$

Elvégezve a kijelölt műveleteket, kapjuk $\frac{\nu_1}{\nu}$ számára:

$$\frac{\nu_1}{\nu} = \frac{1}{1 + 2 \frac{\lambda_0}{c} \nu \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (28)$$

Ebből tovább:

$$\Delta \nu = \nu - \nu_1 = \frac{2 \lambda_0}{c} \nu_1 \nu \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (29)$$

vagy:

$$\frac{c \Delta \nu}{\nu \nu_1} = 2 \lambda_0 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (30)$$

A (30) baloldala nem más, mint a hullámhossz megváltozása:

$$\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda = \frac{c}{\nu_1} - \frac{c}{\nu} = \frac{c(\nu - \nu_1)}{\nu_1 \nu} = \frac{\nu \Delta \nu}{\nu_1 \nu}, \quad (31)$$

amit (30)-ba betéve, megkapjuk a (12) egyenletet:

$$\Delta \lambda = 2 \lambda_0 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}. \quad (12)$$

Az elektron eltérítésének szögét megkapjuk, ha a (23) egyenletet (22)-vel elosztjuk:

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{\sin \vartheta}{\frac{\nu}{\nu_1} - \cos \vartheta}, \quad (32)$$

és $\frac{\nu}{\nu_1}$ értékét (28)-ból behelyettesítve:

$$\operatorname{tg} \theta = - \frac{\operatorname{ctg} \frac{\vartheta}{2}}{1 + \frac{\nu \lambda_0}{c}} = - \frac{\operatorname{ctg} \frac{\vartheta}{2}}{1 + \frac{\lambda_0}{\lambda}}. \quad (33)$$

Az elektron kinetikus energiáját E -t a (20)-ból számíthatjuk ki. Ez lesz:

$$E = m_0 c^2 \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) = h\nu \left(1 - \frac{\nu_1}{\nu} \right), \quad (34)$$

és (28) tekintetbevételével:

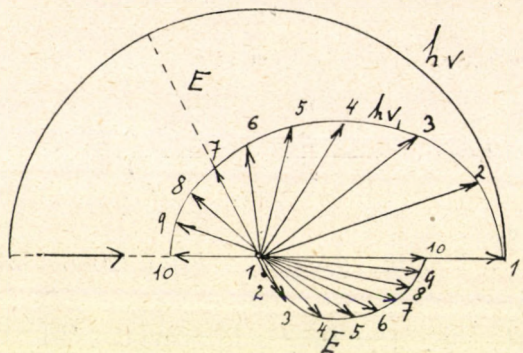
$$\frac{E}{h\nu} = \frac{2 \frac{\lambda_0}{\lambda} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}{1 + 2 \frac{\lambda_0}{\lambda} \sin^2 \frac{\vartheta}{2}}. \quad (35)$$

A (12), (33) és (35) egyenletek megadják minden ϑ eltérítési szöghöz a hullámhossz megváltozását, a kilökött elektron sebességének a beeső sugár irányával képezett szögét, valamint az elektron energiáját.

A COMPTON-effektus kísérleti vizsgálatánál a hullámhosszúságot a szokásos módon határozzák meg egy kristállyal, melynek atomjai térbeli rácsot képeznek. Sokáig a szétszórt sugár kis intenzitása nehézségeket okozott, de ma már az effektus realitása minden kétségen felül áll. A megváltozott hullámhossz mellett az eredeti beeső sugár hullámhossza is mindig fellép. Ezt úgy értelmezhetjük, hogy az elektronoknak csak egy része van oly lazán megkötve, hogy eltekinthetünk attól a munkától, melyre az atomtól való elszakításra szükségünk van. Az erősebben megkötött elektronoknál az elektron a nagy tömegű atommaggal együtt mozog és így a (12) egyenletben m helyébe az atom tömegét M -et kell tenni; ezáltal λ_0 és így a hullámhossz megváltozása is igen kicsiny lesz.

Az elektronnak a sugár irányával bezárt szöge, θ , (33) szerint $-\frac{\pi}{2}$ és 0 közt változik, ha az eltérített sugárnak a beeső sugár

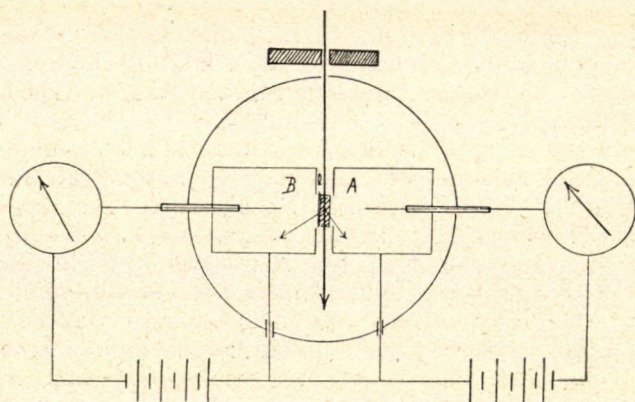
irányával bezárt szöge, ϑ , 0 és π közt változik. A szétszóró sugár kis eltéréstől a beeső sugár irányára közel merőleges irányban kilépő elektron felel meg. Az elektron sebességének mindig van a beeső sugár irányában pozitív komponense. θ és



55. ábra.

ϑ mindig ellentett előjelűek, ha ϑ -t $-\pi$ és $+\pi$ közt vesszük tekintetbe.

A mellékelt ábra DEBYE szerint szemlélteti az itt fennforgó viszonyokat. A nagy kör sugara arányos a beeső sugár ener-



56. ábra.

giájával $h\nu$ -vel, a felső görbéhez húzott radiusvektorok $h\nu_1$ -el arányosak és a megfelelő irányba szóró sugár energiáját tüntetik fel. Az alsó görbéhez húzott radiusvektorok a megfelelő elektronok sebességének irányát és energiáját tüntetik fel. A be-

eső sugár hullámhossza λ_0 . A legkeményebb RÖNTGEN-sugarak hullámhossza is nagyobb, mint λ_0 és így a felső görbe még kevésbé tér el a körtől, mint az ábrán.

Az itt vázolt felfogás szerint az elektron és az eltérített sugár kibocsátása egyidejűleg történik. Mivel más felfogása a jelenségnek az egyidejűséget nem kívánja meg, fontossággal bírt ennek kísérleti eldöntése. A kísérleti technika nagyfokú fejlettségére mutat, hogy két esemény koincidenciáját két különböző és független módszerrel sikerült kimutatni.

W. BOTHE és H. GEIGER¹ úgy jártak el, hogy a szórt RÖNTGEN-sugár és az elektron ionizáló hatását külön ionizációs kamrákban mutatták ki. Ha egy ilyen kamrában egy lemez alakú anód tüialakú kathóddal áll szemben alkalmas feszültség mellett, akkor egyetlen elektron belépése a kamrába megzavarhatja az egyensúlyt és kisülést létesíthet, amint ezt az egyik lemezzel kapcsolt elektrométeren leolvashatjuk. Ilyen berendezést („Spitzenzähler”) alkalmaztak két kis fémkamrában (56. ábra). Az egyik (B) nyílását vékony alumíniumlemezzel (l) borították, mely a RÖNTGEN-sugarat átengedte és az elektronokat visszatartotta. Az elektron jelenlétét csak akkor lehetett kimutatni, ha ennek sebessége az (A) kamra nyílása felé irányult. Ezzel a berendezéssel nem lehetett minden elektront kimutatni, de amelyeket sikerült felfogni, azok koincidáltak a RÖNTGEN-sugarakkal.

A jelenség finomabb részleteiről ad felvilágosítást a WILSON-féle ködkísérlet, melynek segítségével az elektron hatástávolságát és így sebességét is meg lehetett állapítani, valamint az elektronok sebességeinek eloszlását különböző irányok szerint. Az észlelések itt is jó megegyezésben vannak a fenti elmélettel.

A szétszórt sugár intenzitásának meghatározására meg kell állapítani, hogy mi a valószínűsége egy bizonyos irányba való szóródásnak. Erre tájékoztatásul szolgálhat a korrespondencia elve. Újabban a quantummechanika alapján DIRAC,² a SCHRÖDINGER-féle elmélet alapján GORDON,³ tárgyalták a COMPTON-effektust.

Újabban a fényquantumok elmélete a fekete sugárzás törvényének, a PLANCK-féle energiaeoszlás törvényének levezetésére is alkalmazást talált. EINSTEIN⁴ egy híres értekezésében felhívta a figyelmet arra a körülményre, hogy thermodynamikai egyensúlyban a sugárzás PLANCK-féle eloszlása és egy gáz molekuláinak MAXWELL-féle eloszlása csakis akkor lehetséges, ha minden

¹ W. BOTHE u. H. GEIGER: Zeitschr. f. Phys. 32. p. 639. 1925.

² DIRAC: Proc. Roy. Soc. 111. p. 405. 1926.

³ GORDON: Zeitschr. f. Phys. 40. p. 117. 1926.

⁴ A. EINSTEIN: Phys. Zeitschr. 18. p. 121. 1917.

Zeitschr. f. Phys. 31. p. 784. 1925.

emissziónál a molekula impulzusa $\frac{h\nu}{c}$ -vel változik, ami csak irányított sugárzásnál lehetséges, mint a fényquantumoknál vagy a túszerű sugárzásnál.

A fényquantumok elméletének igen jelentékeny eredményei azt mutatják, hogy a fény bizonyos tekintetben úgy viselkedik, mintha korpuszkulákból állana. Másrészt az elhajlás és interferencia jelenségei mutatják, hogy más tekintetben a fény egy hullámszerű sajátságaival bír. A geometriai optika körébe tartozó jelenségek pedig egyaránt értelmezhetők úgy a korpuszkuláris, mint a hullámfelfogás alapján; a hullámfelületek a korpuszkulák pályáival oly vonatkozásban vannak, mint valamely felület-sereg orthogonális trajektoriáival. A fényquantumok és fényhullámok ugyanannak a jelenségnek két sajátságát értelmezik. A hullám frekvenciája ν , a fényquantum energiája E , és impulzusa p a (3) (4) és (5) egyenletek szerint a következő vonatkozásban áll egymással:

$$h\nu = E, \quad \frac{h\nu}{c} = p. \quad (36)$$

DE BROGLIE¹ a fénynél egymással ily módon duális vonatkozásban levő korpuszkuláris és hullámfelfogást átvitte más korpuszkulákra is, úgy mint elektronokra és atomokra. Minden korpuszkulához rendel egy hullámot, úgy hogy a hullám normálisa az impulzus irányába esik és a hullám frekvenciáját, ν -t, és terjedési sebességét, u -t, a:

$$h\nu = E, \quad \frac{h\nu}{u} = p \quad (37)$$

egyenletek határozzák meg.

E felfogás alapján valamely edénybe zárt gázhoz álló hullámok rendszerét rendelhetjük és az energiát az egyes rezgésekre a quantumelmélet szerint elosztva, a gáz speciális hőjét megkaphatjuk.²

Ugyancsak e felfogás alapján, ha valamely elektron- vagy atomnyaláb kristályba ütközik és reflektálódik, a LAUE-féle jelenséghez analog elhajlásjelenség várható, melynek létezését legújabbán sikerült is kimutatni.³

¹ L. DE BROGLIE : Ann. de Physique 3, p. 22. 1925.

Ondes et Mouvements. Paris. 1926.

² A. EINSTEIN : Sitzungsber. d. Berlin. Akad. p. 261. 1924 : p. 3 és p. 18. 1925.

E. SCHRÖDINGER : Phys. Zeitschr. 27, p. 95. 1926.

³ C. GERMER és L. H. DAVISSON : Nature. 119. p. 558. 19.

H. JOHNSON : Nature 120. p. 191. 1927.

A DE BROGLIE-féle hullámok segélyével a SOMMERFELD-féle quantumfeltételek is egyszerűen értelmezhetők a BOHR-féle atommodellben keringő elektronok esetében.

Vezessük be a frequentia helyébe a hullámhosszt a

$$\lambda = \frac{u}{\nu} \quad (38)$$

egyenlet segélyével. Ekkor az impulzus (37) szerint lesz:

$$p = h \frac{1}{\lambda}, \quad (39)$$

hol $\frac{1}{\lambda}$ a hosszegységre eső hullámok száma. Behelyettesítve p értékét a SOMMERFELD-féle quantumfeltétel (lásd 206. oldal (14) egyenlet).

$$\int p dq = nh \quad (40)$$

kifejezésébe, nyerjük az

$$\int \frac{dq}{\lambda} = n \quad (41)$$

egyenletet. Ez azt jelenti, hogy a stacionárius, zárt pályán a hullámok száma egész szám. Ez a hullámfelfogás alapján közvetlenül is érthető: ugyanis valamely zárt pálya mentén terjedő hullám interferencia által csakis abban az esetben nem rontja le önmagát, ha a pálya körüljárása után ugyanarra a helyre ugyanazzal a fázissal érkezik, mellyel onnan kiindult. Tehát a stacionárius pálya létezésének feltétele az, hogy a hullámok száma a pályán egész szám legyen.

Újabban SCHRÖDINGER¹ egy differenciálegyenlet segélyével általánosan minden mechanikai rendszerhez rendelt egy hullámrendszert. SCHRÖDINGER «hullámmechaniká»-ja az időközben kialakult HEISENBERG-féle quantummechanikával együtt a quantumelmélet teljes átalakulásához és jelentékeny elmélyítéséhez vezetett. Ennek tárgyalása e könyv második részének fogja tárgyát képezni.

¹ E. SCHRÖDINGER: Ann. d. Phys. 79. p. 361, p. 489, p. 734; 80. p. 437; 81. p. 109. mind 1927.

Magyar nyelvű ismertetését lásd:

ORTVAY RUDOLF: Matematikai és Fizikai Lapok. XXXIV. p. 26. 1927.

Mechanikai rendszerekhez hullámokat igen általánosan már SCHRÖDINGER előtt LÁNCZOS KORNÉL rendelt: Zeitschr. f. Phys. 35. p. 812. 1926, de LÁNCZOS vizsgálatai, mivel felfogását speciális problémákra nem alkalmazta, csak SCHRÖDINGER nagy eredményei után részesültek méltánylásban.

TÁRGYMUTATÓ.

(A számok lapszámok, a zárójelbe tett számok egyenletek számai.)

Abszorpciós színek 202

Aequipartitio törvénye 28, 29, 108 ;

 érvényességének határai 220.

Allapotegyenlet, ideális gáznál 1, 15, 91, 123—124, 128.

 , VAN DER WAALS-féle 124—133.

 , REINGANUM-féle 130.

 szilárd testeknél 243—245.

Allapothatározó, makroszkopos, lásd ingadozása.

α -rész, α -sugár 4, 5.

α -részek szóródása 189—195.

ASTON, lásd izotop elem.

Átlagérték, lásd középérték.

Atomisztikus elmélet 3.

Atom, jellemző állandói :

 1. energianívói, diszkrét állapotai 200, 202.

 2. ionizációs potenciálja, az a munka, mely egy elektronnak a végtelenbe való vitelére szükséges, lásd 201.

 3. az atommag töltése 190, 194, 195.

 4. tömege.

Atommag, 8, 190, 194, 195.

 mozgása az atommodellben 210.

 töltése 190, 194, 195.

Atomsugár 36, 166—167.

Atvitel, valamely mennyiségé, a molekulák mozgása által 41—46.

AVOGADRO-féle szám 15, 152, 153.

 tétel 16.

BALMER-féle formula 204.

 szoresz 209.

Barométeres magassági formula 135 (16) egyenlet.

Belső surlódás, lásd gáz belső surlódása.

BOHR-féle atommodell 204—214.

 frequentia feltétel 200.

 korrespondencia elv 213, 214.

 magneton 165.

BOLTZMANN-féle állandó, k 15.

H -tétel 23 (39) egyenlet; 73.

eloszlás, lásd MAXWELL-BOLTZMANN-féle eloszlás.

BORN és BORMANN módszere a szabad úthossz vizsgálatára 36.

BOTHE és GEIGER módszere a COMPTON-effektus vizsgálatára 277.

BRACKETT-féle sorozat 209.

β -rész, β -sugár 4—8.

β -rész szóródása 189—195.

BROGLIE, DE-féle hullámok 278.

BROWN-féle mozgás, 4, 153—162.

 LANGEVIN-féle tárgyalása 153—155.

 ZEILINGER-féle tárgyalása 155—162.

COMPTON-effektus 271—277.

COULOMB-féle erő 131, 190, 204.

Csősugár, 4, 204.

 , szabad úthossz csősugárnál 40.

CURIE-féle állandó 172.

 törvény 173.

DALTON törvénye 97.

DEBYE, lásd specifikus hő.

 , atom mint pólusrendszer 131, 132.

 , COMPTON-effektus 276.

Diamágnesség 162.

Diffúzió, ionoknál 62—65.

 állandója ionoknál 64—65.

Dilatáció 227.

Dipolus, elektromos 132.

 , mágneses 166.

DIRICHLET-féle integrál 183, 184.

Diszkrét = különvált.

Disszociáció 236.

Diszperzió, energiáé 115.

DOPPLER-féle effektus 269—271.

DULONG—PETIT-féle törvény 109, 223, 224.

EHRENHAFT 8.

EINSTEIN—BOLTZMANN-féle elv: a valószínűség felfogva, mint az entrópia függvénye 144 (2) egyenlet, lent.

EINSTEIN—DE HAAS-féle effektus 164—165.

EINSTEIN-féle törvény:

 1. BROWN-féle mozgásnál: 153.

 2. fotoelektromos effektusnál: 196 (3); 267 (1).

 3. specifikus hőnél: 223 (60).

EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet 159, 176—181, 259.

Elektromosság áramlása gázokban 65—72.

 vezetése gázokban 49—72.

Elektron, lökése, lásd FRANCK és HERTZ kísérletei.

pályája a hydrogenatomban 204.

pályájának feltüntetése gázokban, lásd WILSON-féle ködkísérlet.

töltése és a töltés mérése 6—8.

töltés és tömeg viszonya (specifikus töltése) 5—6.

tömege 8, 212.

Elemi hatásmennyiség, lásd hatásmennyiség.

Elemi tartomány a fázistérben 216, 219, 240.

Elemi töltés meghatározása 6—8.

Eloszlás, egyenletes, energiáé, lásd æquipartitio.

egyenletes, molekuláké a térben 12, 13, 81, 82.

sűrűsége, makroszkopos állapotnál 76, 83.

, kanoni sokaságnál 94, 97.

Eltolódási törvény, WIEN-féle 248.

Emissziós spektrum 195—204.

Energia, diszkrét fokai 200, 202.

eloszlása a középérték körül 113—118.

eloszlása harmonikus oszcillátornál 214—217.

eloszlása szabadsági fokokra, lásd æquipartitio.

-felület a fázistérben 89.

, kinetikus, a relativitás elve szerint 272 (14) egyenlet.

, kinetikus, középértéke 108—109.

-quantum 217.

-sűrűség a sugárzásnál 187.

, potencialis, kanoni középértéke 131.

, potencialis és kinetikai energia középértéke közötti összefüggés 108—109.

Entrópia, kapcsolata a BOLTZMANN-féle H -függvénnyel: 80—81.

statisztikai definíciója BOLTZMANN szerint 78, 119.

statisztikai definíciói GIBBS szerint 112, 118—126.

még pedig:

első GIBBS-féle definíció 112, 118, 120.

második „ „ 120.

harmadik „ „ 119, 120.

Ergodhypothézis 101.

Ergodik rendszer 101—103.

Fajhő, lásd specifikus hő.

Fajlagos, lásd specifikus.

Fázisgörbe 87.

Fázisösszeg 84 (38) egyenlet, 237 (4) és (5) egyenlet.

Fázistér 86, 218, 239, 240.

Fekete sugárzás 186, 245—267.

Fényquantum 267—278.

Ferromágnesség 173—176.

Fizikai differenciál (makrodifferenciál) 13.

- FOKKER lásd EINSTEIN—FOKKER-féle egyenlet.
 Forgató momentum 164.
 Fotoelektromos effektus 200, 268.
 FRANCK és HERTZ-féle kísérlet 195—204.
 módszere a szabad úthossz vizsgálatára 37.
 FRANCK és POHL módszere az ionok
 mozgékonyosságának vizsgálatára 53—54.
 Frequentia 200. stb.
 Frequentiafeltétel (lásd BOHR-féle-).
 Gáz 11—16.
 Gázállandó, univerzális, R , 15.
 Gáz, állapotegyenlete, ideális gáznál: 1, 15, 91, 123—124.
 állapotegyenlete valóságos gáznál, l. VAN DER WAALS-féle és REINGANUM-féle állapotegyenlet.
 Gáz, belső surlódása 46—49.
 hővezetése 46—49.
 nyomása 14.
 GIBBS, 97, 98—105, 118—123.
 lásd entrópia statisztikai definíciója.
 -féle kanoni és mikrokanoni rendszerek 98—103.
 Γ -függvény 114, 181—185.
 Gőz, telített, nyomása 241.
 GRÜNEISEN tétele 242.
 HAAS, lásd EINSTEIN—DE HAAS-féle effektus.
 h , lásd hatásmennyiség.
 HAMILTON-féle kanoni egyenletek 85—86.
 Hatásmennyiség, PLANCK-féle univerzális állandó 187, 196.
 Hélium 208, 212.
 H -függvény 21, 80.
 H -tétel 23 (39) egyenlet; 73.
 Hőmérséklet, lásd temperatura.
 Hővezetés, lásd gáz hővezetése.
 Hullámegyenlet 251, 279.
 Hullámmechanika, lásd SCHRÖDINGER; DE BROGLIE.
 Hydrogen atommodellje, lásd BOHR-féle, 204—214.
 Hydrogenmag 8.
 keletkezése α -részek ütközésénél 195.
 Impulzus, szűkebb értelemben mozgásmennyiség, a sebesség és tömeg szorzata. Általános értelemben a klasszikus mechanikában a kinetikus energiának a megfelelő általános sebességi komponens szerinti deriváltja. Az általános fogalom úgy az előbbi speciális fogalmat magában foglalja, valamint az impulzus nyomatékáét is. Általános esetben használatos az impulzus, impulzuszóránymomentum, vagy egyszerűen momentum kifejezés 13—14, 46, 85, 163—165, 168, 206.

Impulzus, a relativitás elve szerint nyerjük, ha a nyugalmi tömeg és sebesség szorzatát még $\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}$ -el, hol c a fénysebesség, osztjuk el, 272 (15) egyenlet.

Impulzus, a fényquantumnál 270.

Ingadozás, elektromos áramé 143—144.

, energiáé 149—150.

, makroszkópos paraméteré 138—153.

, nyomásé 151.

, sűrűségé 139—143, 148—149.

, temperaturáé 149.

, törésmutatóé 151—153.

Ion 51.

Ion diffúziója, mozgékonysága, rekombinációja, lásd diffúzió stb.

Ionizáció 51, 198, 201.

Irreverzibilis folyamat 73.

Izotop elem 8, 195.

J (nagy j), j , a belső quantumszám jelei 168.

JEANS, lásd sugárzás.

Kanoni egyenletek (lásd HAMILTON-féle) 85.

eloszlás 97, 100.

rendszerek egyensúlya 103—105.

sokaság 93—105.

Karakterisztika 52, 66, 68, 72.

Karakterisztikus sugárzás 196.

Katódsugár 4, 6.

Két test problémája 204.

Kinetikai energia középértéke 108, 109.

a relativitás elve szerint 272.

Kolloidális részek elhelyezkedése 136—138.

Kombináció elve, RRRZ-féle 201.

Korpuszkula 1—10.

Korpuszkulák ütközése 188—195.

Korrespondencia elve, BOHR-féle 213, 214.

Középérték (átlagérték) 12, 74.

Középegergia, gázmolekuláké 27,

harmonikus oszcillátoré 219.

Középsebesség, gázmolekuláké 26.

LAGRANGE-féle mozgásegyenletek 220—222.

LANGVIN, lásd: 1. BROWN-féle mozgás.

2. ionok rekombinációja 61.

3. paramágnesség.

LAPLACE-féle integrál 25, 185.

operator 227; használatos jelei: ∇^2 (nabla) és Δ (delta).

LAUE-féle effektus 8, 9.

LENÁRD módszere elektronok szabad úthosszának vizsgálatára 37.

LIIOUVILLE-féle integrál 181—185.

tétel 21, 85—90.

LORENTZ-féle erőtvörvény. 5 (3). Mozgó töltésekre elektromos és mágneses térben ható erő két részből áll. Az első arányos az elektromos térintenzitás és az elektromos töltés szorzatával, a második pedig a mágneses térintenzitás és a töltés sebességének vektori szorzatával.

Ez az erőtvörvény az üres térre vonatkozó MAXWELL-féle egyenletek rendszerével az elektrodinamika független, tapasztalati alap-törvényét képezi.

LYMAN szeriesz 209.

Mágneses momentum 163.

és mechanikai momentum között fennálló össze-függés elektronrendszereknél 164 (5) és (6) egyenlet.

Magnetomechanikai anomália 165.

Magneton, BOHR-féle 165.

Makroállapot 74, 75.

Makrodifferenciál 13.

Makroszkopos paraméter, lásd ingadozása.

Maradéksugár («Reststrahl») 236.

Másodfajta ütközés, KLEIN és ROSSELAND-féle 203.

MAXWELL-BOLTZMANN-féle eloszlás 82, 133—135.

érvényességének határai 224—225.

MAXWELL-féle egyenletek légüres térben 251.

sebességeloszlás 16—29, 82, 92, 133, 134.

kísérleti igazolása 29—31.

Mechanikai nyomaték (momentum) 163.

Metastabilis állapot héliumnál 202.

MIE-féle egyenlet 69, 72.

Mikroállapot 74, 75.

Mikrokanoni sokaság 98—103.

Modell, lásd BOHR-féle atom-,

Molekula, átmérőjének nagyságrendje, lásd BOHR-féle atommodell.

Molekulák száma, a grammolekulában, lásd AVOGADRO-féle szám.

sebessége 41.

szabad úthossza 41.

ütközése 11, 12.

Momentum, elektromos 132.

, impulzus-, lásd impulzus.

, mágneses 163.

, mechanikai 163.

Mozgásegvényletek, lásd HAMILTON ; LAGRANGE.

Mozgékonytság állandója ionoknál 53—56, 61, 62, 66.

Nyugalmi tömeg «Ruhmasse» 272.

Nyomaték, lásd momentum.

ORTVAY, lásd rugalmas spektrum 226—232.

, szilárd testek állapotegyenlete 241—245.

Orthohélium 201.

Oszcillátor; anharmonikus, mozgásegyenlete 242 (33) egyenlet.

harmonikus, átlagos energiája 219.

frequenciája 215.

stacionárius állapotai 217.

Pálya, a fázistérben 87, 98—99, 216.

elektronoké gázokban lásd WILSON-féle kísérlet.

hydrogenatomban 207.

Paramágnesség elmélete LANGEVIN szerint 168—176.

Paraméter, makroszkopos, lásd ingadozása.

Parhélium 201.

PASCHEN-féle szeriesz 209.

PERRIN, lásd kolloidális részek.

PLANCK-féle beosztása a fázistérnek 240.

quantumelmélet 187.

sugárzási törvény 187, 249, 255, 258, 267, 277—278.

univerzális állandó, lásd hatásmennyiség.

Pólusrendszer 131—133.

Proton, lásd hydrogenmag 8.

Quantumelmélet 187.

feltétel, SOMMERFELD-féle 206, 214, 279.

a BOHR-féle hydrogenmodellre 206.

a harmonikus oszcillátorra 216—217.

a mágneses momentum irányára 167—168.

-szám 206, 214, 216 (n -el jelölve).

-szám, mágneses (j és J) 168.

Quasiergodhypothesis 103.

RAMSAUER-féle effektus 37—39.

RAYLEIGH képlete a szétszórt fény intenzitására 152.

RAYLEIGH—JEANS sugárzási képlete, lásd sugárzás.

Rekombináció állandója 60.

Relativitás elmélete 190, 269, 272.

Rezonancia vonal spektrumban 202.

Rezonátor, lásd oszcillátor.

RICHARDSON módszere az elektronok sebességeloszlásának vizsgálatára 29.

RITZ-féle kombináció elve 201.

Röntgensugár 8, 9, 195, 196, 268, 272, 277.

Rugalmas állandók összefüggése a szilárd test specifikus hőjével 233—235.

feszültségek és deformációmennyiségek összefüggése 243.

spektrum 222, 225—236.

ütközés 11, 188, 197.

- Rugalmatlan ütközés 198—200.
RUTHERFORD és CHADWICK vizsgálatai az α -részek szóródásáról 189—195.
Sajátrezgések pontrendszereknél 220—222.
 szilárd testeknél 222—236.
 , azok frequentáiá 221, 229.
 , a frequentíák szilárd testeknél kifejezve a
 rugalmas állandókkal 231.
SCHRÖDINGER 10, 268, 270, 279.
 , hullámmechanika 10, 268, 279.
 DOPPLER-effektus 270.
Sebességeloszlás, lásd MAXWELL-féle.
Seréthatás 143.
Sokszoros súlyviszonyok törvénye 3.
Specifikus hő, gázoknál 90—93.
 szilárd testeknél BORN és KÁRMÁN szerint 222, 245.
 DEBYE szerint 225—236.
 EINSTEIN szerint 223.
töltés, lásd Elektron.
Spektrum, akusztikai, rugalmas szilárd testnél 222, 225—236.
 fekete testnél, lásd fekete sugárzás.
 -vonal 201.
STARK-effektus 214.
STEFAN—BOLTZMANN-féle sugárzási törvény, lásd sugárzás.
STEFAN-féle állandó α , 248.
STERN—GERLACH-féle effektus 166—167.
STERN módszere a molekulák sebességeloszlásának vizsgálatára 30.
STIRLING-féle formula kisebb pontossággal 79.
 nagyobb pontossággal 140.
Subelektron, lásd EHRENFEST
Sugárzás keletkezése elektronok ütközésével 195—204.
 törvénye, PLANCK-féle : 187, 249, 255, 258, 267, 277—278.
 RAYLEIGH—JEANS-féle 187, 248, 255, 265.
 STEFAN—BOLTZMANN-féle 248.
 WIEN-féle 248.
Surlódás, belső, lásd gáz.
Sűrűség ingadozása, lásd ingadozás.
 eloszlása, lásd eloszlás.
Szabad energia 83—84, 94, 95, 96, 240.
 szilárd testnél 237—239.
Szabadsági fokok száma 29.
Szabad úthossz, CLAUDIUS szerint 34.
 csőszagaraknál 40.
 elektronoknál 37, 38—40.
 közvetlen mérése 36.
 tapasztalati definíciója 35.

- Szalag (Band) 201.
 Szeintilláció 4.
 Szekuláris egyenlet 229 (19) egyenlet.
 Szerosz 201, lásd BALMER-, BRACKETT-, LYMAN-, PASCHEN-féle szerosz.
 Szilárdtest, l. állapotegyenlete, saját rezgései, specifikus hője.
Tag 201.
 Telítési áram 52.
 Telített gőz nyomása 241.
 Temperatura, definíciója 15, 28.
 ingadozásai, lásd ingadozás.
 Térfogat, a fázistérben 87, 120, 124, 216.
 , az n dimenziós térben (ellipszoidé) 184, 185.
 Term, lásd tag.
 Thermodynamika II. főtételének statisztikai értelmezése 110—113.
 THOMSON-féle egyenlet 69.
 Tömeg, a relativitás elve szerint 190.
 , energiáé 190, 269.
 , fényquantumé 269.
 , nyugalmi 272.
 Törésmutató ingadozásai, lásd ingadozás.
 TOWNSEND-féle reláció 64—65.
 Transzport 41.
 TYNDALL-féle effektus 152.
 Úthossz, szabad, lásd szabad úthossz.
 Ütközés, α -részeké 40, 188—195.
 , elektronoké 195—204.
 , másodfajta 203.
 , rugalmas 11, 188, 197.
 , rugalmatlan 198—200.
 -ek száma 35.
 Valószínűség, egy makroszkopos állapoté:
 , mint a komplexiók száma (BOLTZMANN) 75—76.
 , mint térfogat a fázistérben, GIBBS szerint 119—120.
 , mint az entrópia függvénye 144 (2) egyenlet lent.
 Vándorlási sebesség ionoknál 55, 58.
WIEN, W. eltolódási törvénye 248.
 módszere a szabad úthossz vizsgálatára 40.
 sugárzási törvénye 249.
 WILSON, C. T. R.-féle ködkísérlet 4—5, 51, 277.
 ZEEMAN-effektus 3, 165, 167, 214.
 ZEILINGER, lásd BROWN-féle mozgás.
 ZEMPLÉN Győző módszere a gázok belső surlódásának vizsgálatára 46.

AUS DEM VORWORT.

Der vorliegende erste Teil meiner «*Einführung in die Korpuskulartheorie der Materie*» enthält im wesentlichen die Vorlesungen, die ich an der kgl. ungarischen *Franz-Josef-Universität* in *Szegedin* in den Jahren 1923 und 1925 vor einem Auditorium höheren Semesters gehalten habe.

Was die Herausgabe der Vorträge, ergänzt und in Form eines Buches zu rechtfertigen scheint, ist in erster Linie der Umstand, daß die Korpuskulartheorie der Materie heutzutage in der physikalischen Forschung eine zentrale Stellung einnimmt und sich in einem Stadium lebhaftester Entwicklung befindet. Durch die großen Entdeckungen und tiefen theoretischen Einsichten der letzten Jahre sind ausgedehnte und mannigfaltige Gebiete der Forschung zugänglich gemacht worden und harren der Arbeit emsiger Forscher. Es ist für die Entwicklung der physikalischen Forschung in Ungarn von eminenter Wichtigkeit, daß der Anschluß an die obenerwähnte großzügige Bewegung unserer Tage möglichst vielen erleichtert wird.

Es scheint mir, daß ein Buch von mäßigem Umfang, welches eine Auswahl der wichtigsten Resultate, Methoden und Probleme der Korpuskulartheorie enthält, in dieser Hinsicht förderlich sein kann, da nach meiner Erfahrung ein in ungarischer Sprache erscheinende und eben deshalb vielen leichter zugängliche Darstellung der Theorie eher geeignet ist, die Aufmerksamkeit auf dieses Gebiet zu lenken.

Diese Gesichtspunkte waren wohl auch für die *Ungarische Akademie der Wissenschaften* in *Budapest* maßgebend bei dem Entschluß, die großen materiellen Opfer der Herausgabe zu übernehmen. Ich will die Gelegenheit ergreifen, dafür und für das mich ehrende Vertrauen der *Ungarischen Akademie der Wissen-*

schaften meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Ich darf meinem Wunsch Ausdruck geben, daß die vorliegende *Einführung* für die Erreichung des obenerwähnten Zieles sich als geeignet erweisen möge und besonders, daß die Gesichtspunkte, die für die Auswahl und bei der Darstellung des Stoffes maßgebend waren, sich als zweckentsprechend erweisen möchten.

Über den Inhalt gestatte ich mir einige Bemerkungen.

Der vorliegende erste Teil enthält in drei Kapiteln die kinetische Gastheorie, die statistische Mechanik und die elementare Quantentheorie.

Nach einer Einleitung über die Experimente, die die empirischen Grundlagen der Korpuskulartheorie bilden, wird im ersten Kapitel die kinetische Gastheorie, der zuerst ausgebildete und in mancher Hinsicht noch heute grundlegende Teil der Korpuskulartheorie, behandelt. Ich habe unter anderem besonders diejenigen Methoden hervorgehoben, die eine unmittelbare experimentelle Untersuchung der MAXWELL'schen Geschwindigkeitsverteilung und der freien Weglänge ermöglichen.

Auch der Durchgang der Elektrizität durch Gase wurde in diesem Kapitel dargelegt, ohne aber auf die mannigfaltigen Erscheinungen in verdünnten Gasen einzugehen, deren Behandlung ohne ein Eingehen auf das reichhaltige experimentelle Material, was dem Umfange und der Tendenz dieses Buches nicht entsprochen hätte, kaum lehrreich sein würde. Die Behandlung der Elektrizitätsleitung in Gasen weicht nach der Art der angewandten Methoden stark von den in der kinetischen Gastheorie sonst üblichen Methoden ab, aber dem Gegenstande nach gehört es sicherlich hieher und scheint mir in einer Darstellung der Gastheorie nicht gut zu vermeiden sein.

In dem Kapitel über statistische Mechanik wurden, außer der von BOLTZMANN und GIBBS herrührenden Deutung der Entropie und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik die Schwankungserscheinungen, die BROWN'sche Bewegung und die LANGEVIN'sche Theorie des Paramagnetismus eingehender behandelt. Der Satz von EINSTEIN und FOKKER, der sich als ein nicht zu entbehrendes Hilfsmittel bei statistischen Betrachtungen zu erweisen scheint, wurde eingehend besprochen.

Das dritte Kapitel ist der elementaren Quantentheorie gewidmet. Die Grundbegriffe werden mit Hilfe der klassischen Versuche von FRANCK und HERTZ eingeführt, das einfacher und unmittelbarer ist, als die der historischen Entwicklung entsprechende Einführung mittels der Strahlungstheorie.

Die für die BOHR'sche Theorie grundlegenden RUTHERFORD'schen Versuche, sowie das BOHR'sche Modell des Hydrogenatoms im Falle der Kreisbahnen werden auch behandelt. Außerdem werden solche Systeme noch in Betracht gezogen, deren Behandlung sich auf harmonische Oscillatoren zurückführen läßt: die Strahlung des Hohlraumes und die Festkörper. Bei dem letzteren wurden bei der Berechnung der spezifischen Wärme die Näherungsverfahren von EINSTEIN und DEBYE, als die am leichtesten zum Ziele führenden benützt, die ich auch gelegentlich bei Untersuchungen des elastischen Spektrums und der Zustandsgleichung der Festkörper angewandt habe. Die Gittertheorie der Festkörper, die Methoden von BORN und v. KÁRMÁN, konnte ich leider mit Rücksicht auf den beschränkten Raum, nicht aufnehmen. Dagegen habe ich die EINSTEIN'schen Lichtquanten und die durch sie ermöglichten Deutungen des photoelektrischen, DOPPLER'schen und COMPTON'schen Effektes aufgenommen, ohne aber auf die allgemeinen Probleme der Lichtquanten hier näher einzugehen.

Das im Manuskript vorhandene vierte Kapitel, dessen gleichzeitiges Erscheinen an äußeren Umständen gescheitert ist, enthält die Quantentheorie mehrfach periodischer Systeme, die Theorie der Spektre und schließlich die Quantenmechanik von HEISENBERG und SCHRÖDINGER. Ich hoffe, daß die zwangsweise Verzögerung des Erscheinens dieses Teiles eine einheitliche Darstellung auf Grundlage der Quantenmechanik ermöglichen wird.

Was die Literaturnachweise anbelangt, so beschränke ich mich auf grundlegende und neuere Arbeiten, ohne Vollständigkeit anzustreben. Das konnte ich umsomehr unterlassen, da das im Erscheinen begriffene, von GEIGER und SCHEEL herausgegebene, *Handbuch der Physik* reichliche Literaturangaben enthält.

An dieser Stelle ergreife ich gern Gelegenheit, um meinen Dank vor allem Herrn Dr. J. FRÖHLICH, Professor an der

Universität in Budapest und Sekretär der mathematisch-naturwissenschaftlichen Sektion der Ungarischen Akademie der Wissenschaften, auszusprechen, der die Korrektur durchgesehen und mich mit seinem Rat in Fragen der ungarischen Terminologie und hinsichtlich der äußeren Form des Buches unterstützt hat, sowie den Herrn Dr. KUDAR, Privatdozenten Dr. RADÓ und besonders den Herrn HARTLY und Dr. KALMÁR, die die Korrektur sorgfältig gelesen und mich mit mancher wertvoller Bemerkung unterstützt haben.

Das Buch wurde in der Druckerei der Franklin-Gesellschaft in Budapest gedruckt. Ich möchte auch der Gesellschaft meinen besten Dank für die sorgfältige Ausstattung aussprechen.

Im Juli 1927.

R. Ortway.

INHALTSÜBERSICHT.

	<i>Seite</i>
Einleitung. Die empirischen Grundlagen der Korpuskulartheorie	1

I. Kinetische Gastheorie.

1. §. Die Deutung des Gasdruckes. Die Zustandsgleichung	11
2. §. Die MAXWELL'sche Geschwindigkeitsverteilung	16
3. §. Die experimentelle Bestätigung der MAXWELL'schen Geschwindigkeitsverteilung	29
4. §. Stoßzahl und freie Weglänge	31
5. §. Die experimentelle Untersuchung der freien Weglänge	35
6. §. Der Transport einer Größe durch die Molekularbewegung	41
7. §. Die Elektrizitätsleitung in Gasen	49
1. Die Beweglichkeit der Ionen	53
2. Die Rekombination der Ionen	60
3. Die Diffusion der Ionen	62
4. Die Grundgleichungen der Bewegung der Elektrizität in ionisierten Gasen	65

II. Statistische Mechanik.

1. §. Entropie und Wahrscheinlichkeit	73
2. §. Die kanonischen Gleichungen von HAMILTON und der Satz von LIOUVILLE	85
3. §. Zustandsgleichung und spezifische Wärme idealer Gase	90
4. §. Die kanonische Gesamtheit von Systemen	93
5. §. Die kanonischen und mikrokanonischen Systeme nach GIBBS	98
6. §. Gleichgewicht kanonischer Systemen	103
7. §. Die Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade	105
8. §. Die statistische Deutung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik	110
9. §. Die Verteilung der Energie um den Mittelwert	113
10. §. Die zweite und dritte Definition der Entropie nach GIBBS	118
11. §. Die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS	126
12. §. Die MAXWELL-BOLTZMANN'sche Verteilung	133
13. §. Die Verteilung kolloidaler Teilchen im Schwerfeld	136

	Seite
14. §. Die Schwankungen eines makroskopischen Parameters	138
1. Dichteschwankungen idealer Gase	139
2. Spontane Stromschwankungen	143
3. Schwankungen eines makroskopischen Parameters im all- gemeinen Falle	144
15. §. BROWN'sche Bewegung	153
16. §. Zur Theorie des Magnetismus	162
1. Das Magneton. Der EINSTEIN-DE HAAS-Effekt und der STERN- GERLACH-Effekt	162
2. Die Grundzüge der Theorie des Paramagnetismus von LAN- GEVIN	168
17. §. Der Satz von EINSTEIN und FOKKER	176
18. §. Die Integralsätze von DIRICHLET und LIOUVILLE	181

III. Die elementare Quantentheorie.

1. §. Einleitung	186
2. §. Der Zusammenstoß der Koruskeln. Streuung der α - und β -Teilchen	188
3. §. Erregung von Strahlung durch Elektronenstoß	195
4. §. Molell des Hydrogenatoms nach BOHR	204
5. §. Die Verteilung der Energie auf harmonische Oscillatoren	214
6. §. Die spezifische Wärme der Festkörper nach EINSTEIN	220
7. §. Die spezifische Wärme der Festkörper. Ergänzungen der EIN- STEIN'schen Theorie nach DEBYE	225
8. §. Ergänzungen zur Theorie der Festkörper: Dampfdruck und Zustandsgleichung	237
9. §. Die Hohlraumstrahlung	245
1. Das Problem der Hohlraumstrahlung	245
2. Die Ableitung des PLANCK'schen Gesetzes ohne Hülfe mate- rieller Oscillatoren	250
3. Ableitung des Strahlungsgesetzes nach EINSTEIN	255
4. Ableitung des Strahlungsgesetzes von RAYLEIGH in der klas- sischen Theorie und Übergang zur Quantentheorie	259
10. §. Die EINSTEIN'schen Lichtquanten	267
Register	280

